



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2013

**Joana Filipa das  
Neves Banaco**

**Encapsulação de nanopartículas anisotrópicas por  
polimerização RAFT**





**Joana Filipa das  
Neves Banaco**

**Encapsulação de nanopartículas anisotrópicas por  
polimerização RAFT**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Dra. Ana Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro



*Aos meus pais, António e Maria,  
À Clara e ao António,  
Ao meu avô.*



## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Maria do Rosário Gomes Ribeiro**  
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química e Biológica da Universidade Técnica de Lisboa

**Prof. Dr. Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons**  
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro





## **Agradecimentos**

A vida é feita de etapas, etapas essas que nos fazem crescer, nos tornam mais fortes, nos fazem olhar o mundo com outros olhos. Ao chegar ao final desta etapa tão importante na minha vida, na qual não caminhei sozinha, tenho de agradecer profundamente a todas as pessoas que fizeram dela algo tão bonito e que não me deixaram, em momento algum, fraquejar.

À minha orientadora, Professora Ana Barros, por todos os conhecimentos transmitidos, pelo apoio incansável concebido, pelas horas a fio passadas comigo e pela paciência, pela motivação e por me fazer crescer tanto pessoal como profissionalmente.

À Liliana e à Paula, pelo apoio fundamental neste trabalho, pela colaboração incansável, pela disponibilidade, por atenderem sempre as minhas dúvidas.

Ao professor João Coutinho e ao Guilherme pela ajuda e colaboração na determinação da CMC.

A todas a equipa do laboratório, em especial à Belinda, à Marina pela colaboração e prontidão.

Ao projeto ENCIRCLE IUPAC 0001 pelo financiamento dos reagentes.

A todos os colegas do curso, e, em especial, aos meus amigos Hugo e Junior, por estes cinco anos de companheirismo, amizade, pela nossa luta conjunta, pelo apoio fundamental, pela nossa união, até nos momentos mais difíceis.

Ao Celso, pela ajuda incansável e indescritível ao longo deste trabalho, pela prontidão, pela paciência, pelas longas horas a aconselhar-me, e, essencialmente, pela amizade.



## **Agradecimentos (cont.)**

Ao André pelo apoio essencial, pelo carinho, pela paciência, por me fazer acreditar todos os dias que sou mais forte, por me fazer crescer, e por ser o meu porto seguro.

A todos os meus amigos, em especial à Susete, à Ana Margarida, ao Rui, à Tânia, à Catarina, à Ana Rita e ao Mário por serem verdadeiros amigos, por me apoiarem, pelos momentos de companheirismo, por me darem muita força, por me fazerem crescer e olhar a vida com outra doçura e porque, sem eles, esta minha caminhada não teria metade do brilho que tem.

À minha prima Carla, que me tem acompanhado em várias etapas da minha vida, por me conhecer tão bem e por me apoiar e amar inteiramente.

Ao meu avô António, por ser uma inspiração, por me dar força, pelo amor indescritível e por ser a estrela que todos os dias me guia, e à minha avó pelo apoio e carinho.

À Clara e ao António por serem mais do que amigos e vizinhos, por serem a minha família, a segunda casa, por lutarem por mim, pelo canto de amor e força que me promovem, pela ajuda incansável e pela prontidão.

Por fim, e porque os últimos são os primeiros, aos meus pais António e Maria de Lurdes por serem isso mesmo uns PAIS, por serem os meus pilares, a minha força, por serem uns lutadores incansáveis, pelo apoio e motivação, por estarem sempre presentes e por me apoiarem nos momentos mais difíceis da minha vida, por terem orgulho em mim, acima de tudo pelo amor incondicional e por me terem tornado na pessoa que sou hoje.



## palavras-chave

Polimerização radicalar controlada, nanocompósitos, sílica,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ , partículas anisotrópicas, adsorção, agente RAFT macromolecular e polimerização em emulsão.

## resumo

Os avanços tecnológicos recentes têm vindo a gerar um enorme interesse em novos materiais, desafiando a comunidade científica a focarem a sua atenção no desenvolvimento de novos métodos de síntese para a produção, por exemplo, de nanocompósitos. O objetivo deste trabalho consistiu na otimização do procedimento de encapsulação de nanopartículas anisotrópicas (NPs) recorrendo à polimerização em emulsão e ao mecanismo de polimerização controlada por reações reversíveis de adição-fragmentação de um agente de transferência de cadeia (RAFT).

No sentido de se obter um filme de polímero em torno das partículas e minimizar a formação de polímero livre, foram efetuados estudos de adsorção de um agente RAFT macromolecular (MR) à superfície de nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  revestidas com sílica não calcinada cujos resultados foram monitorizados por espectroscopia UV/VIS. Nestes estudos foram analisados dois parâmetros, o pH e o tempo de contacto adsorvato/adsorvente. Estes tiveram como principal objetivo a obtenção das isotérmicas de equilíbrio de adsorção a 25 °C, as quais forneceram informação acerca da quantidade máxima de MR adsorvida. Através desta informação, foi possível inferir que os dois parâmetros analisados afetaram significativamente os resultados. Os dados experimentais foram modelados recorrendo a alguns modelos teóricos de adsorção verificando-se que tanto os modelos de Langmuir, como o de Freundlich se ajustam bem aos resultados obtidos.

Numa segunda fase, foi estudada a encapsulação das nanofibras através da polimerização em emulsão via RAFT de metacrilato de metilo (MMA) e de acrilato de *n*-butilo (BA). Estas polimerizações foram efetuadas a pH 7, 5,5 e 3,5 (80 °C), e com as condições ótimas providas dos estudos de adsorção. Os látexes obtidos foram caracterizados por dispersão de luz dinâmica (DLS) e potencial zeta (ZP). Os látexes obtidos a pH 7 foram também caracterizados por microscopia eletrónica de varrimento em modo de transmissão (STEM). A conversão foi determinada por gravimetria. Os resultados obtidos por STEM confirmaram a encapsulação das nanopartículas assim como os valores obtidos de ZP. No entanto, os valores obtidos para a conversão de monómero foram apenas de 45%.



**keywords**

Controlled radical polymerization, nanocomposites, silica, anisotropic nanoparticles, adsorption, RAFT macromolecular agent and emulsion polymerization.

**abstract**

Recent technological advances have been the basis of increasing interest in the development of new materials, challenging the scientific community to focus their attention to devise new synthesis methods for the production of e.g. nanocomposites. The purpose to this work consists in the optimization of the procedure to encapsulate anisotropic nanoparticles (NPs), using the emulsion polymerization and the polymerization mechanism controlled by reversible addition-fragmentation of a chain transfer agent (RAFT).

In order to obtain a polymer film surrounding the particles and minimize the formation of free polymer, the adsorption of a macromolecular RAFT agent (MR) onto the surface of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  coated with uncalcined silica was studied, where results were monitored by UV / VIS spectroscopy. This study analyzed two parameters: pH and contact time of adsorbant / adsorbent. The aim of this was to obtain the equilibrium adsorption isotherms at 25°C, which provided information about the maximum amount of adsorbed MR. This information proved that the two analyzed parameters significantly affect the results. The best values were obtained at a pH of 5.5 and a contact time of 15 hours. The experimental data were adjusted to some theoretical models of adsorption and it was verified that the Langmuir and Freundlich models fit the obtained results.

In a second stage of this work, the encapsulation of nanofibres by emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) and n-butyl acrylate (BA) RAFT was studied. These polymerizations were carried out at pH 7, 5.5 and 3.5 (80 °C), using the optimal conditions previously established from adsorption studies. The obtained latexes were characterized by dynamic light scattering (DLS) and zeta potential (ZP). The latexes obtained at pH 7 were also characterized by scanning transmission electron microscopy (STEM). The conversion was determined gravimetrically. The results obtained with STEM and ZP confirmed the encapsulation of nanoparticles. However, the value obtained for monomer conversion was low (45%).





---

*Índice*

---

Lista de Figuras .....	xix
Lista de Tabelas .....	xxi
Lista de Abreviaturas .....	xxii
Publicações .....	xxiii
Capítulo 1 - Introdução .....	1
Capítulo 2 - Estudos de adsorção de um agente RAFT macromolecular sobre nanofibras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ .....	5
2.1 Prefácio .....	5
2.2 Introdução .....	5
2.2.1 Sistemas coloidais .....	5
2.2.2 Estabilidade coloidal .....	6
2.2.3 Polieletrólitos/Nanopartículas .....	7
2.2.4 Concentração micelar crítica .....	10
2.2.5 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção .....	11
2.3 Experimental .....	14
2.3.1 Materiais e reagentes .....	14
2.3.2 Equipamentos e instrumentação .....	14
2.3.3 Procedimento experimental 1 .....	16
2.3.3 Procedimento experimental 2 .....	19
2.4 Resultados e discussão .....	19
2.4.1 Caracterização das nanofibras .....	20
2.4.2 Verificação da alteração da morfologia do agente RAFT macromolecular ..	24
2.4.3 Dispersibilidade das nanopartículas em água com o pH .....	25
2.4.4. Isotérmicas de adsorção .....	26

Capítulo 3 - Encapsulação de nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ via polimerização em emulsão RAFT de MMA e BA.....	39
3.1 Prefácio .....	39
3.2 Introdução .....	39
3.2.1 Encapsulação de nanopartículas .....	39
3.2.2 Processo de polimerização .....	40
3.2.3 Polimerização em emulsão .....	46
3.3 Experimental.....	49
3.3.1 Materiais e reagentes .....	49
3.3.2 Equipamentos e instrumentação .....	50
3.3.3 Polimerização em emulsão .....	50
3.4 Resultados e discussão .....	52
Capítulo 4 - Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....	60
Capítulo 5 - Bibliografia.....	61
Anexos.....	76

---

**Lista de Figuras**

---

<b>Figura 1:</b> Principais métodos de preparação de nanocompósitos inorgânicos de matriz polimérica. Adaptado de <sup>17</sup> .....	3
<b>Figura 2:</b> Estabilização coloidal por forças electroestáticas (a) e por funcionalização com polímero ou tensoativo (b).....	7
<b>Figura 3:</b> Representação gráfica da condutividade elétrica em função da concentração de agente anfífilico e determinação da concentração micelar crítica. Adaptado de <sup>48</sup> ...	11
<b>Figura 4:</b> Os quatro tipos de isotérmicas. Adaptado de <sup>50</sup> .....	12
<b>Figura 5:</b> Espectros de FTIR das nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ (A), $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$ originais (B) e $SiO_2$ . .....	21
<b>Figura 6:</b> Imagem de STEM em modo TEM das nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$ . .....	22
<b>Figura 7:</b> Potencial zeta para vários valores de pH referentes às nanopartículas esféricas $SiOH$ (A) e $SiO_2$ (B).....	23
<b>Figura 8:</b> Condutividade em função da concentração de agente RAFT macromolecular para pH 7, 5,5 e 3,5 a 25 °C.....	24
<b>Figura 9:</b> Aspeto visual das nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$ a pH 7, 5,5 e 3.5. ....	26
<b>Figura 10:</b> Isotérmicas de adsorção obtidas a pH 7 e 5,5 segundo o procedimento experimental 1 a 25 °C.....	27
<b>Figura 11:</b> Isotérmicas de adsorção respetivas às nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$ obtidas a pH 7 com tempos de contacto de 1 e 15 horas a 25 °C.....	29
<b>Figura 12:</b> Isotérmicas de adsorção respetivas às nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$ obtidas a pH 5,5 com tempo de contacto de 1 e 15 horas a 25 °C. ....	30
<b>Figura 13:</b> Isotérmicas de adsorção respetivas às nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas a pH 5,5 e com tempos de contacto de 1 e 15 horas a 25 °C.....	32
<b>Figura 14:</b> Isotérmica de adsorção respetiva às nanofibras $SiO_2$ obtida a pH 7 com tempo de contacto de 15 horas a 25 °C.....	33
<b>Figura 15:</b> Isotérmicas relativas às nanofibras $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$ a pH 7 (A) e 5,5 (B) e $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ a pH 5,5 (C), e tempos de contacto de 15 horas a 25 °C.....	34
<b>Figura 16:</b> Encapsulação de nanopartículas inorgânicas utilizando um mecanismo de polimerização em emulsão. Adaptado de <sup>7</sup> .....	40
<b>Figura 17:</b> Desativação reversível (a) e transferência de cadeia reversível (b). Adaptado de <sup>87</sup> .....	42

<b>Figura 18:</b> Mecanismo geral da polimerização RAFT. Adaptado de <sup>87</sup> .....	43
<b>Figura 19:</b> Estrutura geral do agente RAFT ditioéster e o intermediário formado na adição do radical. Adaptado de <sup>87</sup> .....	44
<b>Figura 20:</b> Agente RAFT CPP. ....	44
<b>Figura 21:</b> Esquema da construção do agente RAFT macromolecular. Adaptado de <sup>115</sup> .....	46
<b>Figura 22:</b> Agente RAFT macromolecular PAA- <i>b</i> -P(PEGA- <i>co</i> -BA))-CPP.....	46
<b>Figura 23:</b> Fases da polimerização em emulsão (I, II e III). Adaptado de <sup>123</sup> .....	48
<b>Figura 24:</b> Evolução da conversão global respetiva à polimerização 1 (a) e polimerização 2 (b) a pH 7. ....	53
<b>Figura 25:</b> Índice de polidispersibilidade (PDI), potencial zeta (ZP) e tamanho médio das partículas (DP) ao longo do tempo referentes à polimerização 1 (a) e à polimerização 2 (b) ambas a pH 7. ....	54
<b>Figura 26:</b> Imagens de STEM em modo TEM do látex referente à polimerização 1 ...	55
<b>Figura 27:</b> Imagens de STEM em modo TEM do látex relativas à polimerização 2. ...	56
<b>Figura 28:</b> Evolução da conversão global respetiva à polimerização a pH 5,5.....	57
<b>Figura 29:</b> Índice de polidispersibilidade (PDI), potencial zeta (ZP) e tamanho médio das partículas (DP) ao longo do tempo referentes à polimerização de MMA:BA a pH 5,5. ....	58
<b>Figura 30:</b> Evolução da conversão global respetiva à polimerização do monómero BA a pH 7. ....	59

---

**Lista de Tabelas**

---

<b>Tabela 1:</b> Modelos das isotérmicas e suas formas linearizadas.....	14
<b>Tabela 2:</b> Preparação das amostras para a curva de calibração de PAA- <i>b</i> -P(PEGA- <i>co</i> -BA)-CPP.....	17
<b>Tabela 3:</b> Preparação das suspensões coloidais agente RAFT macromolecular/nanofibras. ....	18
<b>Tabela 4:</b> Bandas de FTIR das nanofibras Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> @SiOH e SiO <sub>2</sub> ....	21
<b>Tabela 5:</b> Dimensões das nanofibras Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> @SiOH e SiO <sub>2</sub> . ....	22
<b>Tabela 6:</b> Área de superfície específica e porosidade das nanofibras Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> @SiOH, Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> @SiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> . ....	23
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros respetivos aos modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich. ....	38
<b>Tabela 8:</b> Valores respetivos ao tamanho médio de partículas, índice de polidispersibilidade e potencial zeta no final de cada polimerização a pH 7 (1 e 2).....	55
<b>Tabela 9:</b> Valores respetivos ao tamanho médio de partículas, índice de polidispersibilidade e potencial zeta no final da polimerização de MMA:BA a pH 5,5.58	

## Lista de Abreviaturas

---

ACPA	Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo
BA	Acrilato de <i>n</i> -butilo
BET	Área de superfície específica
C <sub>e</sub>	Concentração em equilíbrio do soluto em solução
CPP	4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico
DLS	Dispersão de luz dinâmica
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir
MMA	Metacrilato de metilo
MR	Agente RAFT macromolecular
NMP	Polimerização mediada por nitróxido
NPs	Nanopartículas
PAA	Ácido poliacrílico
PBA	Poli(acrilato de <i>n</i> -butilo)
PDI	Índice de polidispersibilidade
PEGA	Poli(acrilato (etileno glicol metil éter))
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
STEM	Microscopia eletrônica de varrimento em modo de transmissão
q <sub>e</sub>	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente
q <sub>máx.</sub>	Quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de adsorvente
RAFT	Mecanismo de transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação
STEM	Microscopia eletrônica de varrimento em modo de transmissão
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
UV/VIS	Espectroscopia UV/Vísivel
ZP	Potencial Zeta

---

**Publicações**

---

Melro, L., Lacerda, P., Banaco, J., Barros, A. Preserving the anisotropy of fillers in nanocomposites using agente RAFT macromolecular agents. Comunicação em painel, XXIII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, **2013**, 12-14 Julho, Aveiro.

Lacerda, P., Melro, L., Banaco, J., Barros, A. Preserving the anisotropy of fillers in nanocomposites using agente RAFT macromolecular agents. Comunicação em painel, X Jornadas Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO), **2013**, 18-19 Abril, Aveiro.





## Capítulo 1 - Introdução

---

O campo dos materiais nanocompósitos tem vindo a ganhar grande relevância para os cientistas e engenheiros sendo alvo de uma investigação intensa, nos últimos anos. Os avanços tecnológicos recentes potenciados pelo desejo de alcançar novas soluções para os problemas do nosso quotidiano têm vindo a gerar uma enorme busca por novos materiais. Esta crescente necessidade de novos materiais tem estimulado os cientistas a focarem a sua atenção no desenvolvimento de novos métodos de síntese para a produção, por exemplo, de nanocompósitos. O atual foco na produção de nanocompósitos reside no facto destes oferecerem propriedades únicas, com utilidade singular quando comparados com a maior parte dos materiais convencionais <sup>1</sup>. Estes apresentam diversas aplicações, tais como, por exemplo, em optoeletrónica <sup>2</sup>, dispositivos magnéticos <sup>3</sup>, tintas e revestimentos <sup>4, 5</sup>, catálise <sup>6</sup> e como materiais retardadores de chama <sup>5</sup>. Os nanocompósitos são materiais em que pelo menos um dos componentes apresenta dimensão nanométrica <sup>7</sup>. Tal como nos compósitos, estes são formados pela incorporação de um material estrutural numa segunda substância, a matriz <sup>8</sup>. Em geral, estes materiais apresentam propriedades mecânicas, elétrica, óticas, eletroquímicas, catalíticas e estruturais diferentes das propriedades individuais de cada componente <sup>1</sup>.

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica e orgânica/orgânica <sup>7</sup>. No âmbito deste trabalho, é importante dar ênfase à compreensão e preparação de nanocompósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica, mais especificamente, na qualidade da dispersão de partículas inorgânicas nanométricas anisotrópicas numa matriz polimérica de modo a manter a anisotropia dos nanocompósitos resultantes.

### Nanocompósitos de matriz polimérica

É notório que os polímeros são, nos dias de hoje, indispensáveis no quotidiano. Dependendo do campo de aplicação, algumas propriedades destes são particularmente interessantes, tais como a baixa densidade, a resistência à corrosão, assim como o comportamento isolante térmico ou elétrico. Além disto, o seu processamento é relativamente rápido e o consumo de energia envolvido é relativamente baixo. No entanto, estes podem ser combinados com componentes inorgânicos <sup>8</sup>. A utilização de cargas

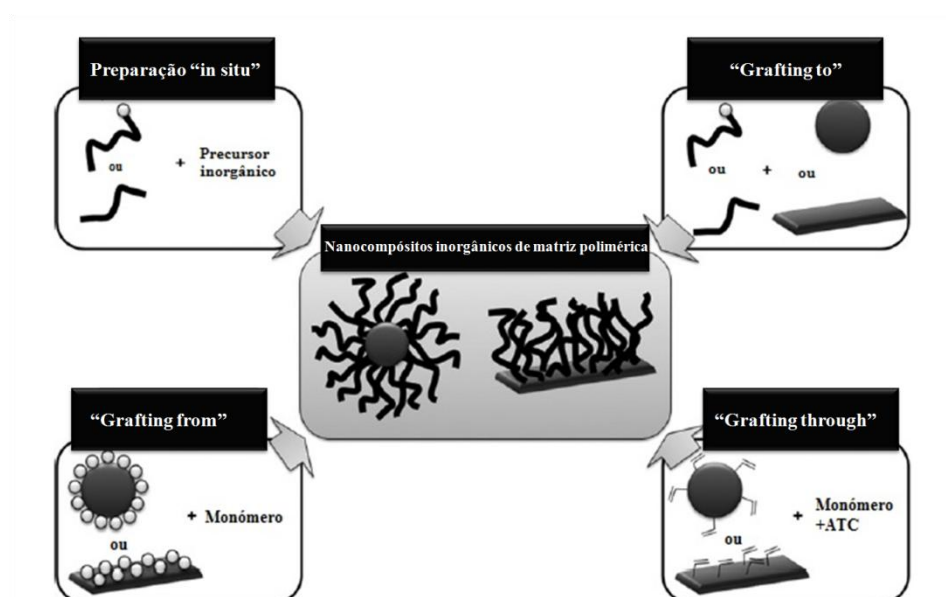
inorgâncias em polímeros dá origem a materiais com maior resistência mecânica<sup>8,9</sup>, maior estabilidade térmica<sup>8,10</sup> ou propriedades óticas<sup>11-13</sup>, magnéticas<sup>14,15</sup> ou elétricas<sup>15</sup> superiores<sup>7</sup>. As cargas de dimensões nanométricas (1-500 nm) oferecem uma área de superfície elevada, promovendo uma melhor dispersão na matriz polimérica devido à elevada área superficial e, conseqüentemente, uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material<sup>7</sup> e porventura de efeitos sinérgicos entre as duas fases.

### **Métodos de preparação de nanocompósitos inorgânicos de matriz polimérica**

A natureza da interface tem sido muito utilizada, de forma um pouco grosseira, para dividir os vários tipos de materiais em duas classes distintas: a Classe I considera ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogénio ou interações eletrostáticas) e a Classe II é destinada aos que apresentam ligações covalentes ou iónicas)<sup>16</sup>.

Os nanocompósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica podem ser preparados, genericamente, segundo quatro estratégias principais (Figura 1):

- I. Preparação das nanopartículas “*in situ*”, onde as partículas inorgânicas são sintetizadas através de um precursor na presença de polímero.
- II. “Grafting from”, onde a superfície inorgânica é funcionalizada usando um iniciador de polimerização ou um agente de transferência de cadeia.
- III. “Grafting to”, no qual o polímero pré-formado e as nanopartículas são misturados. Deste modo, as cadeias de polímero podem adsorver fisicamente ou estabelecer ligações covalentes com a superfície das nanopartículas.
- IV. “Grafting through”, onde a polimerização de um monómero é realizada na presença de nanopartículas previamente modificadas com grupos polimerizáveis.



**Figura 1:** Principais métodos de preparação de nanocompósitos inorgânicos de matriz polimérica. Adaptado de <sup>17</sup>

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho consistiu na otimização do procedimento de encapsulação de nanopartículas (NPs) anisotrópicas recorrendo à polimerização em emulsão e ao mecanismo de polimerização controlada por reações reversíveis de adição-fragmentação de um agente de transferência de cadeia (RAFT) segundo o método de preparação “grafting from”. Concretamente, utilizou-se como agente RAFT macromolecular PAA<sub>45</sub>-*b*-P(PEGA<sub>7</sub>-co-BA<sub>5</sub>)-CPP. No sentido de se obter um filme de polímero em torno das partículas e minimizar a formação de polímero livre, foram efetuados estudos de adsorção do agente RAFT macromolecular (MR) à superfície de nanofibras de óxido de gadolínio dopadas com európio (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>) revestidas com sílica não calcinada (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiOH).

Para uma melhor compreensão e exposição do trabalho realizado, este encontra-se dividido em dois capítulos. O Capítulo 2 diz respeito aos estudos de adsorção do agente RAFT macromolecular sobre as nanofibras e o Capítulo 3 contempla o estudo da encapsulação das nanofibras através da polimerização em emulsão via RAFT de metacrilato de metilo (MMA) e de acrilato de *n*-butilo (BA).



---

## Capítulo 2 - Estudos de adsorção de um agente RAFT macromolecular sobre nanofibras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$

---

### 2.1 Prefácio

---

No sentido de se obter um filme de polímero em torno das partículas e minimizar a formação de polímero livre, foram efetuados estudos de adsorção de um agente RAFT macromolecular (MR) sobre a superfície de nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ . Neste estudo foram analisados dois parâmetros, o pH e o tempo de contacto adsorvato/adsorvente. Este estudo teve como principal objetivo a obtenção das isotérmicas de adsorção, as quais forneceram informação acerca da quantidade máxima de MR adsorvida. Os dados experimentais foram modelados recorrendo a alguns modelos teóricos de adsorção.

### 2.2 Introdução

---

Neste capítulo apresentam-se as principais considerações teóricas a ter em conta no presente trabalho, nomeadamente, a descrição dos sistemas coloidais, bem como as suas propriedades, estabilidade coloidal, interações nanopartículas/polieletrólitos, concentração micelar crítica, isotérmicas de adsorção e suas modelações.

#### 2.2.1 Sistemas coloidais

Os colóides estão presentes na vida quotidiana, na natureza e em inúmeros processos industriais. Os colóides são definidos como sistemas nos quais um ou mais dos seus componentes apresenta pelo menos uma das suas dimensões dentro do intervalo manométrico ( $10^{-9}$ ) a micrométrico ( $10^{-6}$ ). Coloquialmente, diz-se que as dispersões coloidais são intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogéneos. As características que contribuem maioritariamente para a natureza geral de um sistema coloidal são: as dimensões das partículas, a forma e flexibilidade das partículas, as propriedades superficiais, as interações partícula-partícula e as interações partícula-solvente<sup>18</sup>. As dispersões coloidais podem ser definidas, de um modo simplificado, como um sistema composto por duas fases. A fase dispersa diz respeito às partículas e o meio de

dispersão ao meio onde as partículas se encontram distribuídas. Existem vários tipos de sistemas coloidais, no entanto, no âmbito deste trabalho dá-se apenas ênfase aos sistemas coloidais do tipo sólido/líquido <sup>18</sup>. As propriedades dos sistemas coloidais são apresentadas de seguida.

### **Propriedades dos sistemas coloidais**

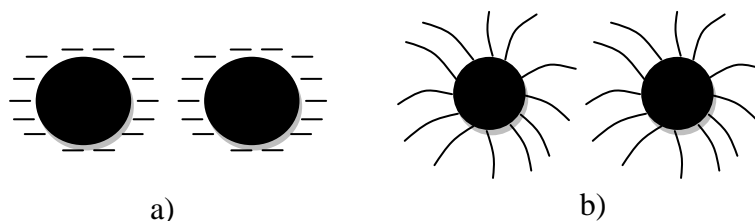
A característica essencial das dispersões coloidais é a grande relação área/volume das partículas envolvidas, sendo que na interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão, ocorrem fenómenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e de camada dupla, que são fundamentais na determinação das propriedades do sistema como um todo, nomeadamente, na influência das interações partícula-partícula e partícula-solvente. Além disto, como a área de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas, as propriedades da interface entre as duas fases, dispersa e dispersão, determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais. Outras características importantes nos sistemas coloidais são a forma e flexibilidade apresentadas pelas partículas. Em alguns casos, certas partículas apresentam assimetria e a sua forma pode ser bastante complexa <sup>18</sup>. Quanto à flexibilidade, as características das cadeias poliméricas são determinantes.

#### **2.2.2 Estabilidade coloidal**

Uma das propriedades físicas mais importante das dispersões coloidais diz respeito à tendência das partículas para se agregarem, uma vez que o encontro entre estas num meio líquido é frequente. Deste modo, a estabilidade das dispersões é determinada pelas interações entre as partículas nesses encontros. As interações das dispersões coloidais podem ser <sup>18</sup>:

- 1) repulsivas devido à dupla camada de carga,
- 2) estérica repulsiva devido à camada de polímero adsorvido pelas partículas,
- 3) atrativas de van der Waals,
- 4) geralmente repulsivas devido a moléculas de solvente (solvatação).

A principal causa de agregação das partículas deve-se às forças atrativas. Assim, no sentido de colmatar esta atração e, no intuito de promover estabilidade coloidal, as principais opções de estabilização são eletrostáticas (a) ou estéricas (b) <sup>18</sup>. O esquema de estabilização dos colóides pode ser visualizado na Figura 2.



**Figura 2:** Estabilização coloidal por forças electrostáticas (a) e por funcionalização com polímero ou tensioativo (b).

### 2.2.3 Polieletrólitos/Nanopartículas

Os polieletrólitos são, nos dias de hoje, aplicados em várias áreas devido à sua tendência para adsorver em interfaces sólido/líquido, modificando as propriedades de superfície e as interações entre as partículas e o seu meio envolvente. Estes têm sido usados num amplo leque de tecnologias, incluindo adesão, lubrificação, biocompatibilização, estabilização, e controlo da floculação de dispersões coloidais <sup>19, 20</sup>. Os polieletrólitos consistem em polímeros que possuem grupos ionizáveis e, na presença de solventes polares, geralmente água, estes possuem carga <sup>21</sup>. Alguns exemplos de polieletrólitos incluem o poliestrieno sulfonado, o ácido poliacrílico e ácido polimetacrílico.

Os sistemas polieletrólito/nanopartícula são utilizados em diversas aplicações técnicas. Estes sistemas são, por exemplo, interessantes na conceção de filmes de multicamadas que podem ser usados em sensores e em aplicações óticas e eletrónicas. No sentido de perceber o comportamento destes sistemas é necessário, primeiro que tudo, entender as interações que regem a adsorção do polieletrólito à nanopartícula. Uma vez que estes sistemas são complexos, um extenso número de parâmetros, incluindo massa molecular e densidade de carga do polieletrólito assim como o tamanho, forma, densidade de carga, e afinidade do polímero às partículas, são expectáveis que afetem o comportamento da adsorção. Além disto, outros aspetos centrais tais como pH, força iónica da solução, e concentrações de polímero e partículas, também exercem um papel fundamental <sup>21</sup>.

Em suma, as características mais importantes a ter em conta durante a investigação do fenómeno de adsorção podem ser:

- i) características de interface,
- ii) isotérmica de adsorção,
- iii) termodinâmica de adsorção e,
- iv) interações adsorvente-adsorvato<sup>22</sup>.

Antes de referir as características de interface, e uma vez que neste trabalho se faz uso de nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ , é imprescindível o conhecimento da natureza destas nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

### **Nanofibras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$**

Os óxidos e hidróxidos de lantanídeos têm sido alvo de investigação nos últimos anos devido ao amplo leque de aplicações que estes apresentam. Estes incluem materiais dielétricos para condensadores de multicamadas, lâmpadas e monitores luminescentes, lasers de estado sólido, armazenamento de dados optoelectrónicos, guia de ondas e catalisadores heterogéneos<sup>23, 24</sup>. Mais recentemente, as nanopartículas de óxidos de lantanídeos dopadas também têm tido particular interesse na classe dos nanofósforos. Estes, quando aplicados como marcadores fluorescentes apresentam diversas vantagens tais como nítidos espectros de emissão, tempos de vida mais longos, e resistência à fotodegradação em comparação aos fluoróforos orgânicos convencionais<sup>25, 26</sup>.

As nanopartículas de óxido de gadolínio,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , são promissoras matrizes para luminescência ascendente e descendente<sup>27, 28</sup>, pela sua boa durabilidade química, estabilidade térmica e baixa energia de fonão. Além disto, o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta um comportamento paramagnético bem como forte luminescência, tanto na gama de comprimentos de onda UV como em raios catódicos, útil em biomarcadores fluorescentes e ecrãs/monitores, respetivamente<sup>29, 30</sup>. Não obstante, a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  dopado apresenta particular interesse uma vez que a sua banda de emissão está centrada maioritariamente perto da banda do vermelho (aproximadamente 612 nm), que é uma das três cores primárias e, a partir do qual um amplo espectro de cores pode ser gerado através de uma mistura apropriada<sup>31, 32</sup>.



Além de tudo o que foi mencionado anteriormente, o revestimento das nanofibras de lantanídeos com sílica é uma estratégia útil e extremamente vantajosa uma vez que confere proteção em relação ao ambiente circundante, aumenta o carácter hidrofílico da superfície, facilita a funcionalização e ainda aumenta as suas propriedades fotoluminescentes<sup>33-35</sup>.

### **Características da interface**

As características da superfície do adsorvato determinam a natureza da ligação estabelecida entre o adsorvente/adsorvato<sup>22</sup>. Deste modo, é necessário entender a natureza da superfície das partículas utilizadas neste estudo bem como a natureza do agente agente RAFT macromolecular (adsorvato).

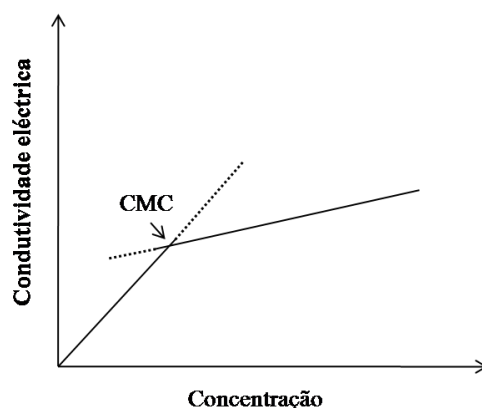
A superfície da sílica é conhecida por apresentar várias formas que diferem umas das outras quer fisicamente quer quimicamente. Pode ser hidrofóbica quando os grupos à superfície são maioritariamente siloxanos, Si-O-Si, ou, por outro lado, ser hidrofílica se a superfície da sílica contiver, maioritariamente, grupos silanol, SiOH<sup>36</sup>. Em meio aquoso, as interações entre as partículas a uma dada concentração podem ser alteradas variando a força iónica e o pH da suspensão<sup>37, 38</sup>. Deste modo, a estabilidade das dispersões de sílica em água depende da natureza química da superfície e, consequentemente, do seu grau de hidratação. Quando as partículas são dispersas em água, a carga da superfície adquirida depende do pH do meio. Um parâmetro que é, normalmente, utilizado para caracterizar a densidade de carga da superfície das partículas é o potencial zeta. Neste sentido, para valores superiores a  $\pm 30$  mV as dispersões coloidais são consideradas estáveis<sup>39</sup>. Para cada sistema e substância química existe um valor de pH no qual a carga da superfície apresenta um valor de zero, e este pH é denominado por ponto isoelétrico<sup>40</sup>. A este pH, a superfície das partículas não apresenta carga e estas aglomeram facilmente quando se aproximam umas das outras. Neste sentido, para preparar dispersões estáveis o valor de pH deverá estar o mais afastado possível do ponto isoelétrico, uma vez que as forças repulsivas entre as partículas aumenta e, consequentemente, a probabilidade de estas se aglomerarem é minimizada<sup>41</sup>. No entanto, no caso da sílica, por exemplo alguns autores<sup>42-45</sup> reportaram a estabilidade da sílica num intervalo de pH próximo do ponto isoelétrico, o que contraria o que foi mencionado anteriormente. Assim, nesta situação em particular, surge outra força

repulsiva que surge como consequência da hidratação das partículas devido à capacidade dos grupos silanol formarem pontes de hidrogénio com a água <sup>45</sup>.

Neste trabalho, o agente polimérico utilizado nos estudos de adsorção efetuados, posteriormente, apresenta a particularidade de ser anfífilico, ou seja, possui um bloco hidrofílico e um bloco hidrofóbico. O bloco hidrofílico é constituído pelo ácido poliacrílico (PAA), e o bloco hidrofóbico por poli(acrilato (etileno glicol metil éter)) (PEGA) e *n*-acrilato de butilo (BA). Este pode ser considerado um polieletrólito pois possui um bloco hidrofílico, PAA, cujos grupos são ionizáveis. É sabido, através da literatura, que o pK<sub>A</sub> do PAA é 4,28 <sup>46</sup>, e a qualquer pH acima deste valor os seus grupos sofrem desprotonação, em meio aquoso, apresentando assim carga negativa. Além disto, surge uma força adicional estérica repulsiva provocada pela camada de polímero adsorvida às partículas, para além do efeito de hidratação da superfície devido à presença de grupos silanol.

#### 2.2.4 Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (CMC) é a concentração acima da qual as moléculas de tensioativo sofrem auto-agregação. A CMC encontra-se numa estreita faixa de concentrações de soluções anfífilicas ou tensioativas em que ocorre uma mudança abrupta numa propriedade física, tal como a condutividade elétrica, a tensão superficial, a pressão osmótica, a densidade, a dispersão de luz, ou o índice de refração <sup>47</sup>. Experimentalmente, através da representação gráfica da propriedade física adequada em função da concentração da solução, a CMC é determinada por uma mudança brusca no declive. Assim, a associação molecular espontânea de agentes anfífilicos iónicos pode ser determinada, por exemplo, medindo a condutividade elétrica <sup>48, 49</sup>, tal como é ilustrado na Figura 3. A alteração na condutividade elétrica destes agentes iónicos na CMC é devido ao diferente grau de ionização do tensioativo, ou seja, abaixo da CMC as unidades de repetição do tensioativo funcionam como eletrólitos fortes e acima as micelas apresentam-se parcialmente ionizadas. As duas vantagens deste método centram-se na disponibilidade do equipamento bem como na ausência da necessidade de adição extraordinária de uma substância às soluções a serem medidas <sup>49</sup>.



**Figura 3:** Representação gráfica da condutividade elétrica em função da concentração de agente anfifílico e determinação da concentração micelar crítica. Adaptado de <sup>48</sup>

### 2.2.5 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção

As isotérmicas de adsorção são importantes no estudo da interação entre o adsorvente e a superfície do adsorvato, ou seja, na caracterização de retenção do adsorvente na superfície do sólido e na informação da estrutura da camada adsorvida. Quando a retenção do soluto num sólido é analisada, a concentração em equilíbrio de soluto em solução,  $C_e$ , é comparada com a quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente,  $q_e$ . A relação  $q_e=f(C_e)$  é denominada de “isotérmica de adsorção” <sup>50</sup>. A singularidade dessa relação requer que várias condições sejam cumpridas:

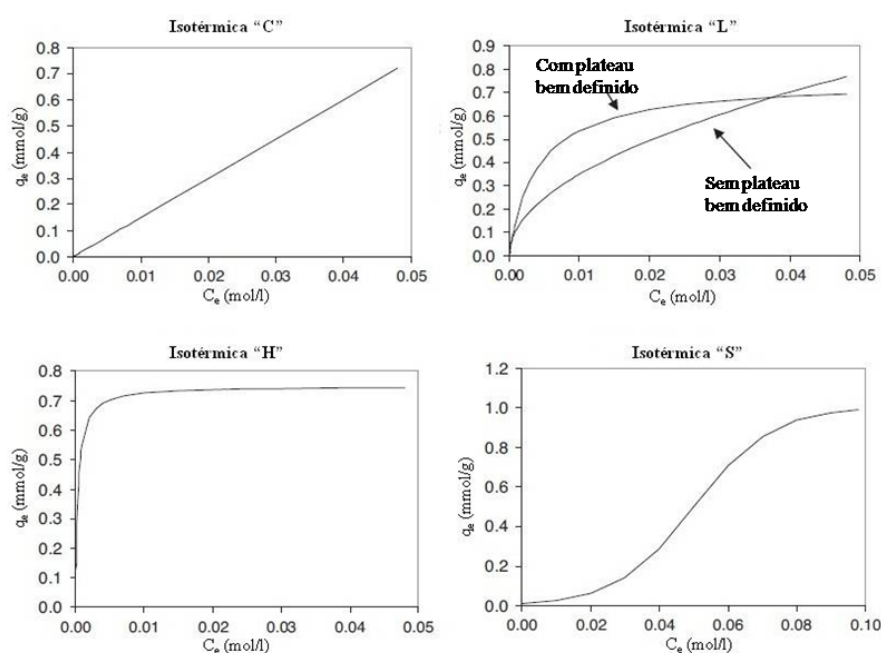
- i) os vários fenómenos de equilíbrio devem ser alcançadas, e
- ii) os parâmetros físico-químicos devem ser constantes.

A palavra “isotérmica” é especificamente escolhida por causa da influência da temperatura no processo de adsorção; a temperatura deve ser constante e especificada <sup>50</sup>.

Os modelos matemáticos, geralmente, mais utilizados são respetivos às isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson <sup>50</sup>. A comparação entre as isotérmicas de Langmuir e Freundlich tem sido a abordagem mais simples para estudar a adsorção de analitos em sílica mesoporosa <sup>51</sup> e em nanotubos de carbono <sup>52</sup>. Neste trabalho aplicam-se os modelos de Langmuir e Freundlich nos estudos de adsorção.

### 2.2.5.1 Classificação e modelação de isotérmicas de adsorção

Vários modelos têm sido propostos no sentido de descrever os dados de adsorção experimentais. Giles *et al.*<sup>53</sup> propuseram quatro casos particulares foram identificados, correspondendo às curvas apresentadas na Figura 4. Estes autores distinguem entre classes as isotérmicas de elevada afinidade tipo “H”, Langmuir “L”, constante de partição “C” e sigmóide “S”. No entanto, esta classificação fenomenológica é baseada na observação pura e não revela os processos que levam a diferentes formas isotérmicas.



**Figura 4:** Os quatro tipos de isotérmicas. Adaptado de<sup>50</sup>

#### Isotérmica de Langmuir

As hipóteses subjacentes à derivação do modelo de Langmuir são as seguintes: i) as superfícies dos adsorventes são homogêneas, todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo soluto e não ocorrem interações entre as moléculas adsorvidas, ii) forma-se uma monocamada de moléculas de soluto e a adsorção é um processo reversível<sup>50</sup>. A equação de Langmuir é pela equação (1):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1) \quad \text{equação (1)}$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) diz respeito à quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente,  $q_{\text{máx.}}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) à quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de adsorvente,  $C_e$  à concentração em equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  à constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>54</sup>. A equação (1) pode ser linearizada por várias formas, as quais duas delas podem ser visualizadas na Tabela 1.

### **Isotérmica de Freundlich**

A isotérmica de Freundlich é adequada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas e é traduzida pela equação 2:

$$q_e = K_F C^n \quad (2) \quad \text{equação (2)}$$

em que  $K_F$  e  $n$  são constantes. O valor de  $n$  reflete o grau de heterogeneidade da superfície ( $n > 1$  quando a isotérmica é favorável e  $n < 1$  no caso de isotérmica desfavorável) e o valor de  $K_F$  é indicativo da capacidade de adsorção<sup>55</sup>. A equação (2) assume que a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à formação de multicamadas de moléculas adsorvidas. Para determinar a capacidade de adsorção máxima, é necessário realizar ensaios com a mesma concentração inicial,  $C_0$ , utilizando quantidades diferentes de adsorvente<sup>50</sup>.

De acordo com Halsey<sup>56</sup> a constante de Freundlich pode ser traduzida pela equação 3:

$$K_F = \frac{q_{\text{máx.}}}{C_0^{\frac{1}{n}}} \quad \text{equação (3)}$$

onde,  $C_0$  é a concentração inicial de soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_{\text{máx.}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de adsorvente. A forma linearizada da equação (2) pode ser visualizada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Modelos das isotérmicas e suas formas linearizadas.

Isotérmicas	Forma linearizada	Representação gráfica
<b>Langmuir 1</b>	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x.}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x.}}$	$\frac{1}{q_e} \text{ vs. } \frac{1}{C_e}$
<b>Langmuir 2</b>	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x.} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x.}} C_e + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x.}}$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs. } C_e$
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F C^n$ $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e \text{ vs. } \ln C_e$

## 2.3 Experimental

### 2.3.1 Materiais e reagentes

O agente RAFT macromolecular (PAA-*b*-P(PEGA-*co*-BA)-CPP,  $M_n = 7941 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI= 1,2) utilizado, as nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  e as nanopartículas esféricas de SiOH e  $\text{SiO}_2$  foram sintetizados por Liliana Melro e Paula Lacerda. As fibras de  $\text{SiO}_2$  foram sintetizadas por Ryana Carvalho. Os solventes utilizados foram água ultra-pura (sistema Sinergy da Millipore), água destilada e 2-propanol. As soluções de ácido clorídrico (HCl, Acros 1M), hidróxido de sódio (NaOH, Acros 1M) foram utilizadas no ajuste de pH.

Os seguintes reagentes foram utilizados como recebidos pelo fornecedor: 2-propanol, trietoxissilano (TEOS, Aldrich 98%) e hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Merck 25%)

### 2.3.2 Equipamentos e instrumentação

#### Banho ultra-sons

Para a preparação das várias dispersões utilizadas neste trabalho utilizou-se um banho de ultra-sons modelo Elmasónico S60H e potência de 550 W, à temperatura ambiente.

## **Centrífugas**

As amostras relativas aos estudos de adsorção foram centrifugadas usando uma centrífuga do modelo Zentrifugen RotorFix 32A.

As amostras relativas aos estudos de adsorção referentes às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  a pH 5,5 e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 3,5 foram centrifugadas recorrendo a uma centrífuga do modelo Sigma 3K30.

## **Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)**

Os espectros de absorção no infravermelho foram registados num espectrómetro Mattson 7000 com transformadas de Fourier (FTIR). Salvo especificação em contrário, os espectros foram registados em unidades de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), com uma velocidade de aquisição de 128 scans/min e com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras sólidas foram misturas com KBr, moídas e prensadas, com a finalidade de se obter transparência ótica.

## **Medição da condutividade de soluções de agente RAFT macromolecular**

Foi preparada uma solução de agente RAFT macromolecular  $40 \text{ mg mL}^{-1}$  cujo valor foi devidamente ajustado ao pH em estudo. A medição da condutividade das soluções foi efetuada utilizando um condutivímetro S47 Seven (Multi Mettler Toledo). As medições foram realizadas à temperatura ambiente,  $25^\circ\text{C}$ , por diluições sucessivas de 0,5, 1, 5, 10 e 15 mL com água ultra-pura da amostra inicialmente preparada.

## **Espectroscopia UV/Visível**

Os espectros de absorvância no ultra-violeta foram registados num espectrofotómetro de feixe duplo Jasco V-560 UV/VIS, em unidades de absorvância em função do comprimento de onda, em nanómetros. Foram utilizadas células de quartzo nas leituras efetuadas das amostras.

## **Microscopia eletrónica de varrimento em modo de transmissão (STEM)**

As análises de microscopia eletrónica de varrimento em modo de transmissão (STEM) e de EDS (Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X) foram efetuadas com um equipamento Hitachi H-9000 operando a 30 kV, no Departamento de Engenharia Cerâmica

e Vidro da Universidade de Aveiro. No que diz respeito à preparação das amostras seguiu-se de forma geral o seguinte procedimento: uma pequena quantidade de analito foi dispersa em água. Uma gota de dispersão foi depositada sobre uma grelha de cobre revestida com filme de carbono e deixou-se a evaporar.

### 2.3.3 Procedimento experimental 1

#### Revestimento das nanofibras $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

O processo de revestimento das nanofibras com sílica foi baseado no método de Stober<sup>57</sup> de modo a revestir as nanofibras.

Num balão de 250 mL de fundo redondo (previamente lavado com 2-propanol) foi adicionado cerca de 160 ml de 2-propanol e, de seguida, foram adicionadas cerca de 400 mg de nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  que foram dispersas no banho ultra-sons durante 30 minutos a temperatura ambiente. De seguida, 1,2 mL de TEOS foram adicionados gota a gota e, 5 minutos depois foram adicionados cerca de 400  $\mu\text{l}$  de hidróxido de amónia a esta suspensão, sempre contida no banho ultra-sons. A mistura final foi submetida durante 30 minutos no banho ultra sons a uma temperatura de 60°C. O produto final foi lavado três vezes com 2-propanol e, posteriormente, com misturas de 2-propanol/água desionizada (2:1; 1:1 e 1:2 proporções volúmicas, respetivamente), e finalmente duas vezes com água desionizada com ciclos de centrifugação e reedispersão. O tempo utilizado em cada centrifugação foi de 10 minutos e uma velocidade de 6000 rpm. O produto final obtido, após centrifugação, foi submetido a uma secagem num forno a 60°C por 12 horas.

#### Estudos de adsorção

O método que é normalmente utilizado na determinação da quantidade de material adsorvido diz respeito ao método de depleção que consiste na determinação da concentração do sobrenadante, após centrifugação da mistura, a qual pode ser medida por várias técnicas, incluindo a espectroscopia UV/VIS (a técnica utilizada neste trabalho). Deste modo, a concentração da quantidade adsorvida é calculada por diferença entre a quantidade inicial e a quantidade obtida no sobrenadante. Este método requer, primeiro que tudo, a preparação de uma curva de calibração<sup>58</sup>. As amostras foram analisadas a um



comprimento de onda onde a absorvância do agente agente RAFT macromolecular em estudo é máxima. Os estudos de adsorção foram realizados a vários valores de pH e a uma temperatura de 25 °C.

### Curva de calibração

Uma solução mãe foi previamente preparada através da adição de 0,4735g de PAA-*b*-P(PEGA-*co*-BA)-CPP a 12,5 mL de H<sub>2</sub>O. Seguidamente, foi adicionado 1,57 mL de NaOH (1 M) de modo a ser ajustado o pH da solução a 7. Através da solução mãe, foi preparada a amostra 7 e a partir desta última foram preparadas as restantes amostras, de acordo com a Tabela 2. As amostras foram analisadas por espectroscopia UV/visível num intervalo de 200 a 900 nm, sendo posteriormente analisadas a um comprimento de onda de 308,5 nm, pois corresponde à absorvância máxima do agente RAFT macromolecular.

**Tabela 2:** Preparação das amostras para a curva de calibração de PAA-*b*-P(PEGA-*co*-BA)-CPP.

<b>Amostra</b>	<b>Solução mR* (g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O ultra-pura (g)</b>
<b>1</b>	1,00	4,00
<b>2</b>	2,00	2,00
<b>3</b>	4,50	1,80
<b>4</b>	5,25	1,50
<b>5</b>	7,20	1,60
<b>6</b>	8,25	1,50
<b>7</b>	0,10	10,82

\* Concentração inicial de solução de MR de 40 mg mL<sup>-1</sup>

### Isotérmica de adsorção

Primeiramente, foi preparada uma dispersão de 10 mg mL<sup>-1</sup> de nanofibras Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> revestidas com sílica. Posteriormente, esta dispersão foi submetida a um banho de ultra-sons durante 30 minutos e, seguidamente, deixada sob agitação magnética durante 1 hora. Após isto, foram retirados diferentes volumes (ver Tabela 3) de solução de agente RAFT macromolecular que foram adicionados a 2mL de dispersão de nanofibras em 9 porta-amostras diferentes. Finalmente, foi adicionada água ultra-pura até perfazer um volume

de 4 mL para cada amostra. Deste modo, manteve-se uma concentração de 5 mg mL<sup>-1</sup> de nanofibras e concentrações variáveis de agente RAFT macromolecular. Estas dispersões coloidais de agente RAFT macromolecular/nanofibras foram submetidas a agitação magnética durante 1 ou 15 horas e a uma temperatura de 25°C (consoante o estudo a ser efetuado) e foram, posteriormente, centrifugadas a 6000 rpm durante uma hora. A seguir, foi recolhido o sobrenadante de cada uma das amostras tendo sido submetido uma centrifugação adicional durante mais uma hora por forma a remover todos os possíveis resíduos. Cada amostra foi analisada por espectroscopia UV, a 308,5 nm. Na medição da absorvância verificou-se que os valores obtidos estavam muito acima dos obtidos na curva de calibração, sendo por isso necessário proceder à diluição das mesmas até que cada uma das amostras se encontrasse no intervalo de absorvâncias da curva de calibração. A concentração de agente RAFT macromolecular do sobrenadante, respetiva a cada amostra, foi analisada por espectroscopia UV a um comprimento de onda de 308,5 nm. A linha de tendência foi ajustada de acordo com os dados relativos a cada isotérmica de adsorção obtida utilizando a ferramenta Microsoft Office Excel.

**Tabela 3:** Preparação das suspensões coloidais agente RAFT macromolecular/nanofibras.

Amostra	Solução mR	H <sub>2</sub> O	Nanofibras
	(g)	ultra pura (g)	(g)
1	0,10	1,90	2,00
2	0,20	1,80	2,00
3	0,30	1,70	2,00
4	0,40	1,60	2,00
5	0,50	1,50	2,00
6	0,75	1,25	2,00
7	1,00	1,00	2,00
8	1,50	0,50	2,00
9	2,00	0,00	2,00

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40 mg mL<sup>-1</sup>

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10 mg mL<sup>-1</sup>.

### 2.3.3 Procedimento experimental 2

Em consequência de algumas dificuldades encontradas durante o revestimento das nanofibras foram efetuadas ligeiras alterações ao procedimento experimental 1 de forma a otimizar o processo. Estas dificuldades e alterações serão apresentadas em seguida e discutidas no ponto 2.4.4.1 e 2.4.4.2.

#### Alterações no processo de revestimento das nanofibras $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Primeiramente, o tempo de centrifugação das lavagens das nanofibras foi estendido de 10 para 30 minutos. Além disto, a última lavagem efetuada passou a ser feita com água ultra-pura. O sobrenadante da última lavagem obtida de cada revestimento foi submetido à medição da condutividade, sendo que esta deveria estar o mais próxima possível da condutividade da água,  $1,2 \mu\text{S}$ . Deste modo, o valor desejável da condutividade deve ser inferior a  $2,0 \mu\text{S}$  e, caso isso não aconteça, novas lavagens são efetuadas até que se atinja um valor dentro desta gama. Além disso, deve referir-se que não se efetuou a secagem do produto final obtido após as lavagens, uma vez que a secagem leva a que as nanofibras agreguem, o que por sua vez dificulta a preparação de dispersões. Salvo as alterações enunciadas os restantes passos do procedimento mantêm-se inalterados.

## 2.4 Resultados e discussão

Com o objetivo de se obter um filme de polímero em torno das partículas e minimizar a formação de polímero livre, foram efetuados estudos de adsorção de um agente RAFT macromolecular (MR) à superfície de nanofibras. Os estudos de adsorção são cruciais, uma vez que o objetivo dos estudos de adsorção entre as nanopartículas e o agente RAFT macromolecular passa por conceber a formulação “ideal” para a polimerização e, deste modo, o estudo de adsorção deve ser efetuado sob as condições idênticas às utilizadas na polimerização. No entanto, estes estudos são, geralmente, conduzidos com base em condições simplificadas no sentido de modelar as condições de polimerização<sup>59, 60</sup>. A qualidade da dispersibilidade das nanopartículas é um fator determinante nos estudos de adsorção, uma vez que parte do sucesso da adsorção do agente RAFT macromolecular às nanofibras depende também de quão bem dispersas estas se apresentam no meio aquoso. Deste modo, foram efetuados estudos da caracterização das nanofibras,

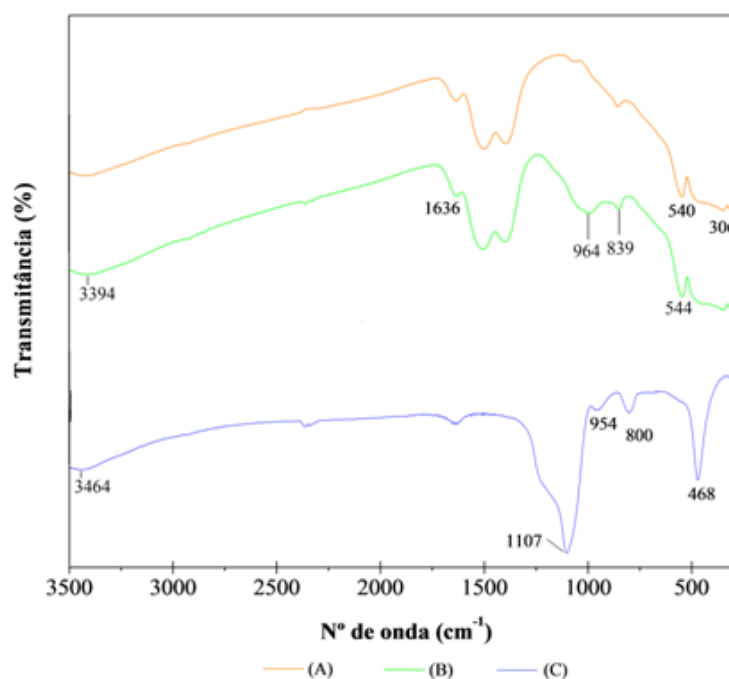
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ , estudos de dispersão destas partículas com o pH, determinação da concentração micelar crítica (CMC) do agente RAFT macromolecular. Posteriormente, foram realizados estudos de adsorção do agente RAFT macromolecular à superfície das nanofibras a diferentes valores de pH e utilizando diferentes tempos de contacto. Os resultados relativos a todos estes ensaios experimentais são apresentados e discutidos de seguida.

#### 2.4.1 Caracterização das nanofibras

##### FTIR

No sentido de avaliar se o revestimento das NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  com sílica teve realmente lugar, obtiveram-se os espectros de FTIR das nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  originais (A), das revestidas, assim como o espectro das nanofibras de  $\text{SiO}_2$ . Deste modo, as nanofibras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho. A Figura 5 ilustra os espectros de FTIR relativos a  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (A),  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  originais (B) e  $\text{SiO}_2$  (D). As nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  apresentam bandas características respetivas a  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a 306 e 540  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas às vibrações de elongação do grupo Gd-O. Quando o revestimento foi efetuado, a presença de grupos SiOH foi claramente confirmada pela presença de bandas a 840 e 990  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de elongação de Si-O-H. Além disto, observa-se uma banda a 540  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída às vibrações de deformação de Si-O-Si. Apesar desta banda se distanciar um pouco da literatura, 460  $\text{cm}^{-1}$ , esta pode ser derivada ao facto de as nanofibras não estarem calcinadas. Além disso, também é possível observar uma banda a 1636  $\text{cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de deformação de O-H (atribuídas a moléculas de água).

No caso das nanofibras de  $\text{SiO}_2$ , observa-se uma banda a 468  $\text{cm}^{-1}$  relativa à vibração Si-O-Si, e as bandas a 800 e 954  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de elongação Si-O-H. Além disso, a banda intensa observada a 1107  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibração de elongação do grupo Si-O-Si. Os valores correspondentes às bandas de absorção das várias nanofibras podem ser visualizados de forma suscita, na Tabela 4.



**Figura 5:** Espectros de FTIR das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (A),  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  originais (B) e  $\text{SiO}_2$ .

**Tabela 4:** Bandas de FTIR das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  e  $\text{SiO}_2$ .

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	Atribuição	Experimental	Literatura
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\nu$ Gd-O	306	303 <sup>61</sup>
		540	538 <sup>61</sup>
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$			
	$\delta$ Si-O-Si	544	460 <sup>62</sup>
	$\nu$ Si-O-H	848; 990	800-950 <sup>62</sup>
	$\delta$ O-H	1636	1625 <sup>63</sup>
	$\nu$ O-H	3394	3200-3650 <sup>63</sup>
$\text{SiO}_2$			
	$\delta$ Si-O-Si	468	460 <sup>62</sup>
	$\nu$ Si-O-H	800; 954	800-950 <sup>62</sup>
	$\nu$ Si-O-Si	1107	1000-1110 <sup>62</sup>
	$\nu$ O-H	3464	3200-3700 <sup>63</sup>

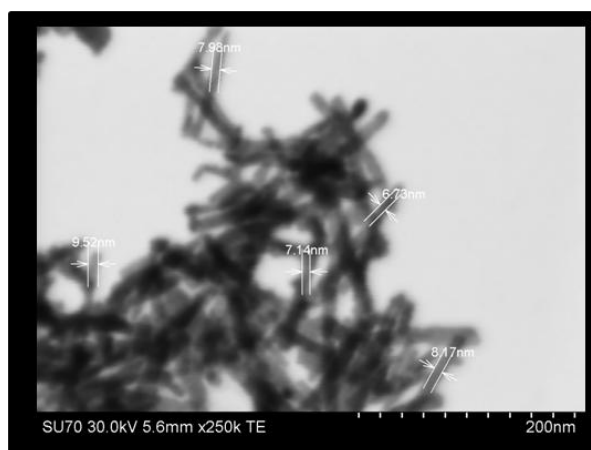
$\delta$  – vibrações de deformação  $\nu$  – vibrações de elongação

## Morfologia

A morfologia das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  foi avaliada por imagens via STEM acopladas com análise EDS que permitiu confirmar a presença de silício. A Figura 6 ilustra as imagens obtidas por STEM das nanofibras. Através da análise da Figura 6 é possível inferir que o diâmetro destas se encontra entre 6 a 10 nm e o seu comprimento é inferior a 200 nm. Os dados relativos às dimensões das nanofibras estão apresentados na Tabela 5. É possível inferir que as dimensões de  $\text{SiO}_2$  são significativamente superiores às dimensões das nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ .

**Tabela 5:** Dimensões das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  e  $\text{SiO}_2$ .

Nanofibras	Diâmetro externo (nm)	Comprimento (nm)
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$	6-10	<200
$\text{SiO}_2$	200-350 <sup>64</sup>	8000-10000 <sup>64</sup>



**Figura 6:** Imagem de STEM em modo TEM das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ .

## Área Superficial

A área de superfície específica (BET) das nanofibras utilizadas neste trabalho, foi previamente determinada por adsorção isotérmica de  $\text{N}_2$ . Os resultados relativos à área de superfície específica e porosidade das nanofibras são apresentados na Tabela 6.

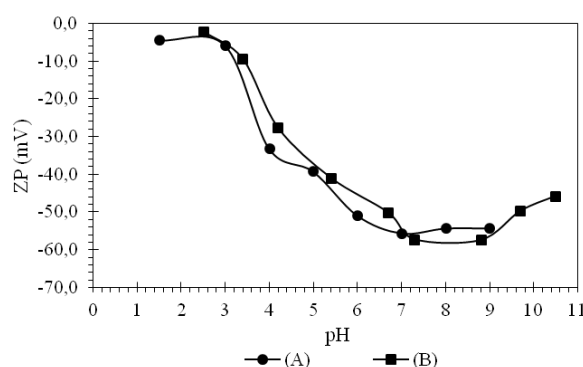
**Tabela 6:** Área de superfície específica e porosidade das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

Nanofibras	Área de superfície específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume específico de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	38,80	0,093
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$	40,07	0,084
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$	42,00	0,123
$\text{SiO}_2$	6,20 <sup>65</sup>	-

Tal como se pode observar a partir da Tabela 6, não ocorreram alterações significativas a nível da área de superfície das nanopartículas  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  e mesmo após serem calcinadas. Porém, é de salientar que as dimensões destas NPs são significativamente distintas das dimensões das fibras de  $\text{SiO}_2$ .

### Caracterização das propriedades de superfície

A caracterização das propriedades de superfície das nanofibras foi efetuada recorrendo à medição do potencial zeta. Uma vez que a morfologia apresentada pelas nanofibras utilizadas neste trabalho apresenta algumas limitações no que diz respeito ao aparelho utilizado<sup>66-68</sup>, optou-se por utilizar nanopartículas esféricas de sílica não calcinada ( $\text{SiOH}$ ) e calcinada ( $\text{SiO}_2$ ) no sentido de avaliar o efeito do pH sobre a densidade de carga assim como possíveis diferenças entre o comportamento do revestimento em função do processo de calcinação, ou na sua ausência.

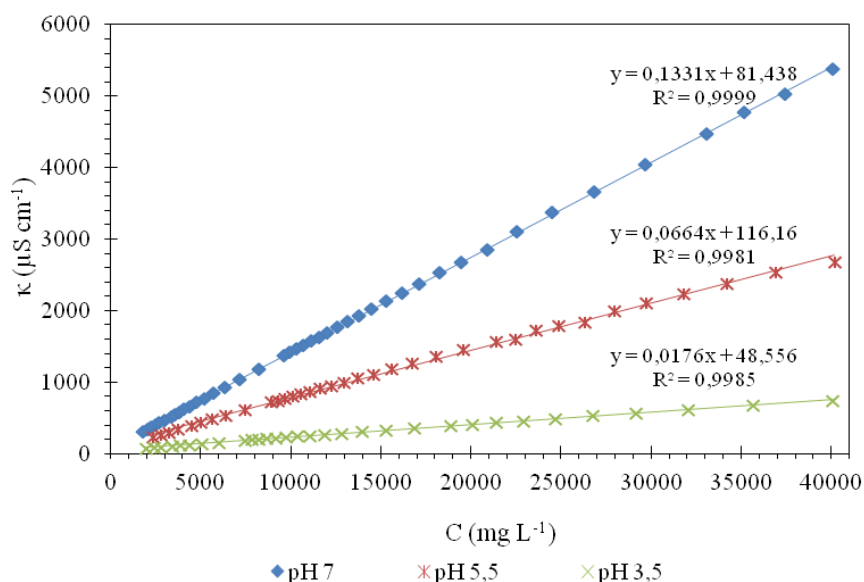


**Figura 7:** Potencial zeta para vários valores de pH referentes às nanopartículas esféricas  $\text{SiOH}$  (A) e  $\text{SiO}_2$  (B).

Como é possível analisar através da Figura 7, o potencial zeta das esferas de SiOH e SiO<sub>2</sub> são semelhantes e o ponto isoelétrico destas é inferior a pH 3. Deste modo, acima deste pH a superfície destas encontram-se carregadas negativamente. Tendo conhecimento que a morfologia destas é significativamente distinta, assume-se que a densidade de carga da superfície das nanofibras seja, ainda que de forma um pouco grosseira, semelhante às nanopartículas utilizadas nesta caracterização.

#### 2.4.2 Avaliação da possibilidade de alteração da morfologia do agente RAFT macromolecular

No sentido de averiguar se o agente RAFT macromolecular utilizado sofria alteração na sua morfologia, no intervalo de valores de concentração utilizados, mediu-se a condutividade de soluções com diferentes concentrações de MR. Este método só foi utilizado uma vez que o copolímero em questão é iónico. A possibilidade de ocorrer alteração na morfologia prende-se com o facto do MR se tratar de um copolímero anfifílico, e consequentemente poder formar micelas. Os resultados relativos à variação da condutividade em função da concentração de MR podem ser visualizados na Figura 8. Este estudo foi realizado a diferentes valores de pH.



**Figura 8:** Condutividade em função da concentração de agente RAFT macromolecular para pH 7, 5,5 e 3,5 a 25 °C.



É possível inferir através da análise da Figura 8 que não ocorre qualquer alteração na morfologia do agente RAFT macromolecular no intervalo de concentrações entre 2000 a 40000 mg L<sup>-1</sup>, uma vez que o declive da reta para cada pH se mantém constante. Assim, uma vez que não se observam dois declives distintos respetivos à alteração da condutividade em função da concentração de agente RAFT macromolecular, o que aconteceria antes e depois da CMC, provocada pela alteração da conformação do MR. Verifica-se que não ocorre formação de micelas no intervalo de valores de concentração de MR utilizados nos estudos de adsorção.

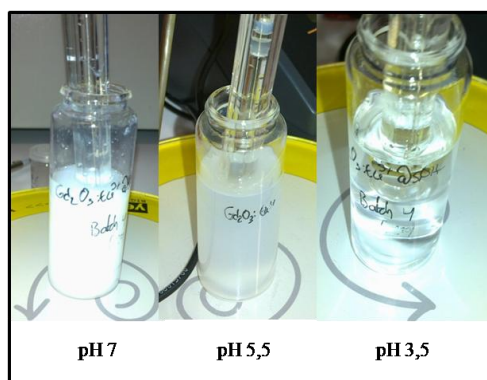
Uma vez que o pK<sub>A</sub> do bloco do PAA é igual a 4,28<sup>46</sup> a pH 3,5 os grupos COOH estão já bastante protonados tornando o polímero muito menos condutor, o que está de acordo com os resultados obtidos. Além disso, de acordo com a literatura, a valores muito baixos de pH o bloco de PAA tem maior tendência a interatuar com as cadeias pendentes do PEGA através de pontes de hidrogénio tornando-se menos condutor. Por outro lado, consoante o tamanho relativo dos blocos, e o pH do meio, este tipo de polímeros poderá dar origem a estruturas com diferentes morfologias<sup>69, 70</sup>.

#### 2.4.3 Dispersibilidade das nanopartículas em água com o pH

Um dos objetivos deste trabalho consiste na preparação de dispersões estáveis, ou seja, isto implica que as partículas não depositem e não formem aglomerados, a uma velocidade significativa<sup>71, 72</sup>. Nos estudos de adsorção efetuados foi necessário dispersar as nanofibras no meio aquoso. O método utilizado para dispersar estas partículas foi o banho ultra-sons, utilizado por alguns autores com sucesso na dispersão de sistemas nanométricos<sup>42-44, 73, 74</sup>.

Após a realização da dispersão das nanofibras Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiOH, foram efetuados os estudos de dispersibilidade destas partículas a vários valores de pH, sendo aqui analisado o aspeto visual da dispersão. Como já foi mencionado anteriormente, em meio aquoso, as interações entre as partículas a uma dada concentração podem ser alteradas variando a força iónica e o pH da suspensão<sup>37, 38</sup>. No que concerne à estabilidade de dispersões de sílica em água esta depende das características da sua superfície, a qual possui, maioritariamente, grupos silanol e apresenta-se carregada negativamente, no intervalo de valores de pH que foram considerados nestes estudos. Assim, devem ser consideradas dois tipos de forças repulsivas na dispersão, sendo estas: a força repulsiva electroestática e a

força repulsiva resultante da hidratação das partículas devido à capacidade dos grupos silanol formarem pontes de hidrogénio com a água <sup>45</sup>. A Figura 9 ilustra o aspeto das amostras de nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$  preparadas a vários valores de pH. A partir da análise da Figura 9, é possível verificar que à medida que se diminui o pH das dispersões estas tornam-se translúcidas e, eventualmente, transparentes. A pH 7 o aspeto da dispersão é leitoso, sendo que a pH 5,5 a dispersão apresenta-se translúcida e a pH 3,5 esta torna-se transparente, indicando que à medida que se diminui o pH do meio estas partículas, presumivelmente, encontram-se mais dispersas. No sentido de averiguar se estas sofriam degradação a pH 3,5 efetuou-se uma análise FTIR e uma análise da amostra por microscopia eletrónica de varrimento em modo de transmissão. Os dados respetivos a estas análises encontram-se nos Anexos. A partir destas, foi possível verificar que as nanofibras permaneciam ilesas a este pH.



**Figura 9:** Aspeto visual das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}\text{@SiOH}$  a pH 7, 5,5 e 3,5.

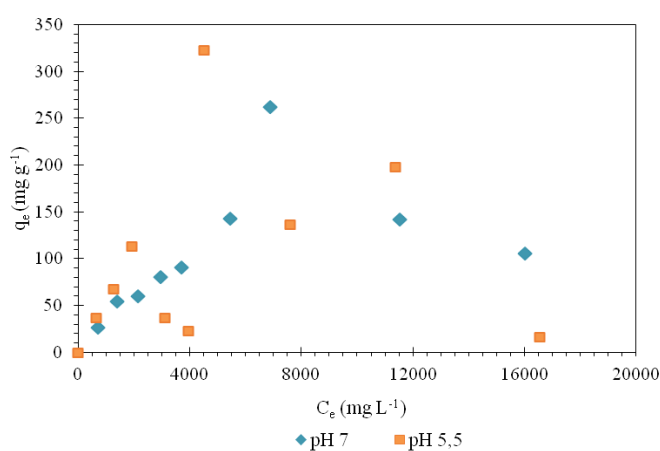
#### 2.4.4. Isotérmicas de adsorção

A quantidade de material adsorvido foi, como já mencionado anteriormente, determinada através do método de depleção. Este método requer, primeiro que tudo, a preparação de uma curva de calibração. As amostras foram analisadas a um comprimento de onda onde a absorvância do MR é máxima. Os resultados relativos à curva de calibração encontram-se no Anexo – A. Tendo em conta o efeito que o pH demonstrou ter sobre a dispersibilidade das nanofibras, assim como o efeito que também tem sobre o próprio agente RAFT macromolecular, foram realizados estudos de adsorção do agente RAFT macromolecular às nanofibras a pH 7 e pH 5,5. Posteriormente, foram realizados novos estudos a pH 7, 5,5

e 3,5. Além disto, foram realizados também estudos de adsorção sobre partículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  e nanofibras de sílica,  $\text{SiO}_2$ , no sentido de compreender o efeito das características da superfície no processo de adsorção.

#### 2.4.4.1 Estudos de adsorção realizados com base no procedimento experimental 1

Os primeiros estudos de adsorção foram executados de acordo com o procedimento experimental 1. Nestas condições foram realizados estudos de adsorção de nanofibras revestidas com  $\text{SiOH}$  a pH 7 e 5,5 sobre o agente MR e tempo de contacto de mistura  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$  de 1 hora. Em ambos os casos, foram preparadas duas dispersões de nanofibras ( $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ). No caso da dispersão a pH 7, esta não necessitou de ajuste de pH sendo que no estudo a pH 5,5 foi necessário o ajuste do mesmo. As isotérmicas de adsorção obtidas, expressas em quantidade de agente RAFT macromolecular adsorvido à superfície das nanofibras em função da concentração de agente RAFT macromolecular em equilíbrio, ou seja, do sobrenadante, são apresentadas na Figura 10.



**Figura 10:** Isotérmicas de adsorção obtidas a pH 7 e 5,5 segundo o procedimento experimental 1 a 25 °C.

Através da análise da Figura 10, é possível inferir, no caso da isotérmica de adsorção obtida a pH 7, que à medida que se aumenta a concentração de agente RAFT macromolecular, aumenta a quantidade adsorvida na superfície das nanofibras, num intervalo de concentrações de solução de agente RAFT macromolecular entre 0 e 6890  $\text{mg L}^{-1}$ . No entanto, a partir desta concentração verifica-se um brusco decréscimo no que diz respeito à quantidade adsorvida de agente RAFT macromolecular. Tal poderia ser atribuído

ao facto de acima desta concentração o agente MR poder formar micelas. No entanto, de acordo com o estudo discutido em 2.4.2 esta hipótese foi eliminada. Assim, foi utilizado o valor concentração inicial da solução agente RAFT macromolecular,  $8210 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivo à quantidade máxima adsorvida na polimerização, a ser alvo de discussão no próximo capítulo. No caso da isotérmica de adsorção obtida a pH 5,5, os resultados revelam grande instabilidade do sistema. Nenhuma das isotérmicas se assemelha a nenhum modelo típico de isotérmicas.

No estudo de adsorção efetuado a pH 5,5, aquando da preparação da dispersão de nanofibras, começaram a surgir algumas dificuldades no que diz respeito ao ajuste de pH da dispersão. Estas dificuldades, associadas aos resultados obtidos nos estudos de adsorção a pH 5,5, assim como os resultados questionáveis que foram obtidos a pH 7 levaram a que todo o procedimento experimental fosse reavaliado. Assim, uma das hipóteses para o deficiente ajuste do pH seria, presumivelmente, o consumo de espécies iónicas adicionadas à dispersão por parte de outra espécie já existente na mesma. Assim, a espécie que poderia de alguma forma estar a interferir com o meio dispersivo seria o ião amónia que poderia não ser removida na totalidade com as lavagens efetuadas às nanofibras. Assim, no sentido de se averiguar se tal suposição realmente sustentava alguma veracidade, preparou-se uma dispersão de nanofibras (de um lote diferente) e mediu-se a condutividade do sobrenadante proveniente da lavagem. Tendo-se obtido um valor de  $7,3 \mu\text{S}$  verificou-se, deste modo, a presença de amónia. Além deste lote, outros lotes já revestidos foram submetidos ao mesmo processo. Os dados de condutividade em função do número de lavagens encontram-se nos Anexo E.

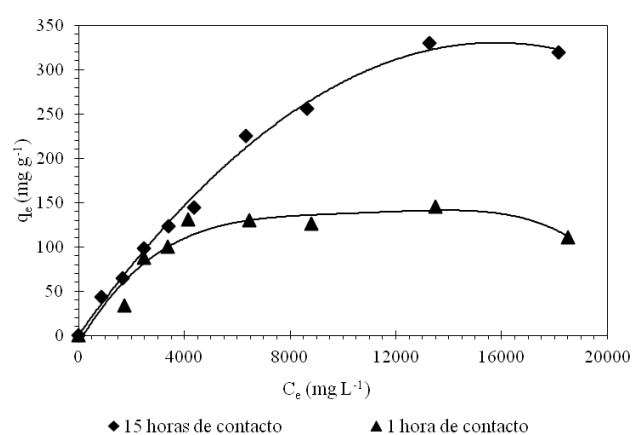
Após tudo o que foi anteriormente mencionado, foi necessário proceder a algumas alterações no que diz respeito ao procedimento experimental até então seguido. A partir desta altura, todos os estudos efetuados foram efetuados segundo o procedimento experimental 2.

#### **2.4.4.2 Estudos de adsorção realizados com base no procedimento experimental 2**

Tendo otimizado o procedimento experimental, decidiu-se ainda avaliar o comportamento das nanofibras a pH 3,5 uma vez que a este pH a dispersão se apresenta transparente, logo a área superficial deverá ser muito superior.

### Adsorção de nanofibras revestidas com sílica não calcinada a pH 7 e tempos de contacto de 1 e 15 horas

Além do efeito do pH foi também realizado um estudo sobre o efeito do tempo de contacto da mistura nanofibras/agente RAFT macromolecular. Este estudo teve como finalidade verificar se a quantidade adsorvida de agente RAFT macromolecular era afetada de forma significativa consoante o tempo de contacto. Em seguida, os resultados relativos a esta análise podem ser visualizados na Figura 11. Esta figura ilustra as isotérmicas de adsorção respetivas aos tempos de contacto de 1 e 15 horas a pH 7.



**Figura 11:** Isotérmicas de adsorção respetivas às nanofibras  $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH$  obtidas a pH 7 com tempos de contacto de 1 e 15 horas a 25 °C.

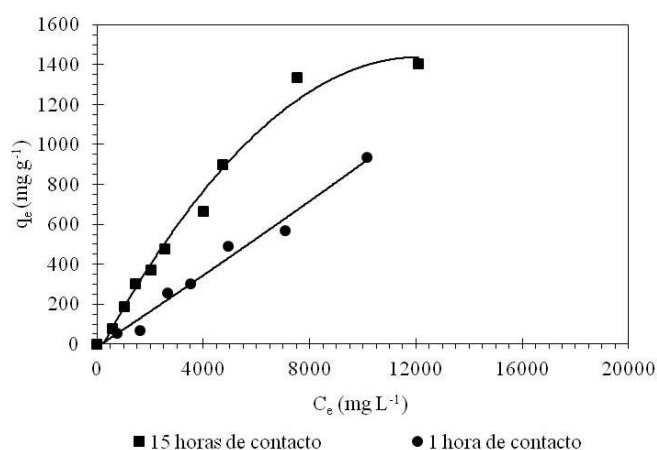
Através da análise da Figura 11 é possível concluir para ambos os casos que à medida que se aumenta a concentração de agente RAFT macromolecular, aumenta a quantidade adsorvida na superfície das nanofibras até se atingir um plateau. Estas isotérmicas assemelham-se, ainda que forma pouco rigorosa, a uma isotérmica do tipo L com plateau bem definido, tal como referido em 2.2.5.1. No caso do estudo efetuado após 1 hora de contacto, a quantidade de agente RAFT macromolecular adsorvida à superfície das partículas apresenta um máximo, aproximadamente, a 144 mg g<sup>-1</sup>. Porém, no estudo efetuado após 15 horas de contacto este máximo é cerca de 329 mg g<sup>-1</sup>. Estes valores correspondem à capacidade máxima de adsorção,  $q_{máx.}$ .

Além do que foi mencionado anteriormente, é visível que o tempo de contacto a que a mistura nanofibras/agente RAFT macromolecular fica exposta influencia de forma

significativa a quantidade adsorvida à superfície das nanofibras. Para um tempo de 15 horas, verificando-se um aumento significativo na quantidade adsorvida. Assim, o valor da concentração inicial de agente RAFT macromolecular,  $14930 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizado na polimerização a ser alvo de discussão no Capítulo 3 corresponde à quantidade máxima adsorvida e para um tempo de contacto de 15 horas.

#### Adsorção de nanofibras revestidas com sílica não calcinada a pH 5,5 e tempo de contacto de 1 e 15 horas

No sentido de averiguar se para um pH diferente o tempo de contacto da mistura influenciava significativamente a quantidade de agente RAFT macromolecular adsorvida, foram realizados estudos de adsorção a pH 5,5 para um tempo de contacto nanofibras/agente RAFT macromolecular de 1 e 15 horas. As isotérmicas de adsorção obtidas neste estudo podem ser visualizadas na Figura 12.



**Figura 12:** Isotérmicas de adsorção respetivas às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  obtidas a pH 5,5 com tempo de contacto de 1 e 15 horas a  $25^\circ\text{C}$ .

É possível inferir através da análise da Figura 12, que a concentração de MR adsorvido à superfície das nanofibras aumenta à medida que se aumenta a concentração de agente RAFT macromolecular até cerca de  $1404 \text{ mg g}^{-1}$  (estudo de adsorção referente a 15 horas de contacto). Tal como sucedido nos estudos de adsorção a pH 7, o tempo de contacto a que a mistura nanofibras/agente RAFT macromolecular fica exposta influencia de forma significativa a quantidade adsorvida à superfície das nanofibras. Para um tempo de 15 horas, verifica-se um aumento significativo na quantidade adsorvida. A partir do valor de

cerca de  $1404 \text{ mg g}^{-1}$  verifica-se uma ligeira estabilidade na quantidade de agente RAFT macromolecular adsorvida à superfície das nanopartículas, cujo valor corresponde à capacidade máxima de adsorção experimental obtido. Tal como no caso anterior, esta isotérmica obtida para um tempo de contacto de 15 horas é idêntica a uma isotérmica do tipo L. Já a isotérmica obtida para um tempo de contacto de 1 hora assemelha-se a uma isotérmica do tipo C, não se tendo obtido estabilidade na quantidade de MR adsorvido.

Em suma, o valor da concentração inicial de agente RAFT macromolecular,  $19171 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizado na polimerização a ser alvo de discussão no Capítulo 3 corresponde à quantidade máxima adsorvida e para um tempo de contacto de 15 horas.

### **Adsorção das nanofibras revestidas com sílica não calcinada a pH 3,5 e tempo de contacto de 15 horas**

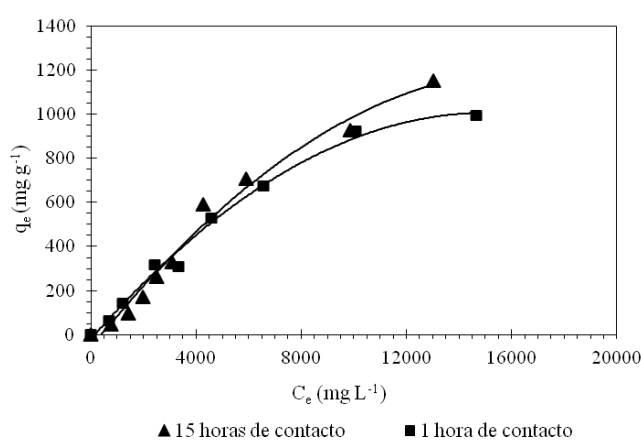
De forma análoga, foi efetuado o estudo de adsorção a pH 3,5 e tempo de contacto de 15 horas. No entanto, aquando da realização das centrifugações das amostras, a partir da terceira amostra, a centrifugação da mistura nanofibras/agente RAFT macromolecular não foi bem sucedida, ou seja, não se obteve nenhum precipitado. As amostras foram ainda submetidas a ultra-centrifugação (20000 rpm) a uma temperatura mais baixa ( $4^{\circ}\text{C}$ ) e, mesmo assim, não foi possível a separação dos componentes. Assim, e uma vez que presumivelmente se obtiveram dispersões coloidais muito estáveis, foi utilizado o valor de concentração inicial da solução agente RAFT macromolecular respetivo à quarta amostra,  $3953 \text{ mg L}^{-1}$ , no estudo da polimerização que será discutido no próximo capítulo.

Após os estudos efetuados anteriormente relativos à adsorção das nanofibras com revestimento de sílica não calcinada, surgiu a necessidade de averiguar o comportamento de outras superfícies, nomeadamente,  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nos estudos de adsorção efetuados. No caso das nanofibras de  $\text{SiO}_2$  o objetivo é estudar a superfície dita “ideal”. Por outro lado, no caso do  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  a finalidade deste estudo passa pelo comportamento destas partículas no meio disperso e, também, pelas interações entre estas e o agente RAFT macromolecular já que o revestimento com sílica pode não ser homogéneo e, por esse motivo, existir a possibilidade do MR interatuar a superfície do  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . A análise e resultados destes estudos serão apresentados de seguida.

#### 2.4.4.3 Estudos de adsorção complementares

##### Adsorção de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a pH 5,5

Uma vez que as propriedades das nanofibras originais,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , apresentam características de superfície distintas das da sílica, este estudo foi efetuado no sentido de entender e comparar as interações da superfície  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$ . Este estudo foi efetuado a pH 5,5 e com tempos de contacto de 1 e 15 horas. A Figura 13 ilustra as isotérmicas de adsorção deste estudo.



**Figura 13:** Isotérmicas de adsorção respetivas às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtidas a pH 5,5 e com tempos de contacto de 1 e 15 horas a 25 °C.

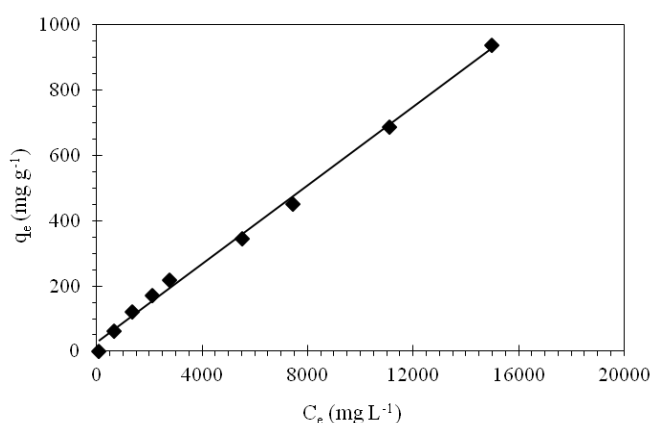
É possível inferir através da análise da Figura 13 que para ambos os tempos de contacto à medida que se aumenta a concentração de agente RAFT macromolecular, maior é a quantidade adsorvida na superfície das nanofibras originais. Estas isotérmicas assemelham-se a uma isotérmica do tipo L. No caso do estudo efetuado a 1 hora, o valor de capacidade máxima de adsorção é cerca de 995 mg g<sup>-1</sup>, sendo que no estudo efetuado a 15 horas não se verifica uma estabilidade dos valores de quantidade de agente RAFT macromolecular adsorvido à superfície das nanofibras. Em suma, é igualmente notório que o tempo de contacto a que a mistura  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$  fica exposta não influencia de forma significativa a quantidade adsorvida à superfície das nanofibras, ao contrário do que se verificou para as nanofibras revestidas com sílica não calcinada.



## Nanofibras de SiO<sub>2</sub>

Como já foi referido anteriormente, este estudo foi efetuado no sentido de entender as interações da superfície das nanofibras de sílica/agente agente RAFT macromolecular e, comparação com o estudo efetuado a pH 7 das nanofibras nas mesmas condições de tempo de contacto.

De modo análogo, foi preparada uma dispersão de nanofibras 10 mg mL<sup>-1</sup> sendo que o pH da dispersão era cerca de 7, e neste caso, não foi necessário o ajuste de pH. A Figura 14 diz respeito à quantidade adsorvida de agente RAFT macromolecular à superfície das nanofibras de sílica.



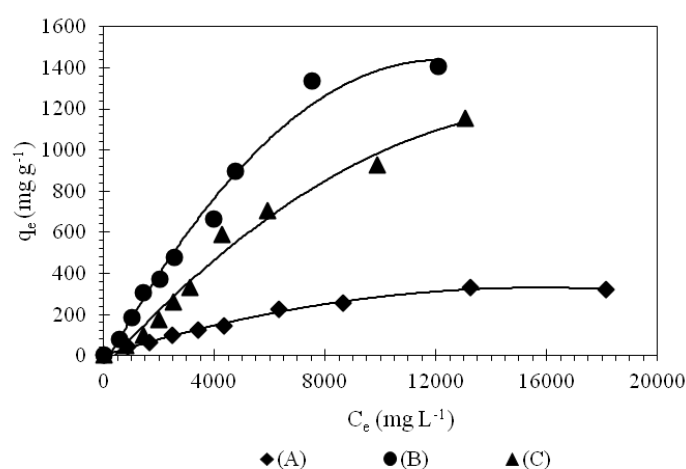
**Figura 14:** Isotérmica de adsorção respetiva às nanofibras SiO<sub>2</sub> obtida a pH 7 com tempo de contacto de 15 horas a 25 °C.

É possível depreender através da análise da Figura 14 que à medida que se aumenta a concentração de agente RAFT macromolecular, a quantidade adsorvida na superfície das nanofibras aumenta nunca atingindo um plateau, assemelhando-se a uma isotérmica do tipo C (constante de partição). De facto, comparativamente aos estudos efetuados anteriormente a pH 7 das nanofibras Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiOH, a quantidade de agente RAFT macromolecular é substancialmente superior neste caso. Tal facto é contrariado pela área de superfície específica, uma vez que esta é superior no caso das nanofibras Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiOH, o que deveria favorecer o ancoramento do agente RAFT macromolecular. No entanto, as dimensões das nanofibras de SiO<sub>2</sub> são substancialmente superiores às de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiOH e, por isto será necessário maior quantidade de MR para adsorver na

totalidade da superfície das nanofibras. Além disso, estas são ocas e pode dar-se o caso do agente RAFT macromolecular adsorver na parte exterior e na parte interior da sua superfície. Além de tudo o que foi mencionado, deve salientar-se que estas nanofibras foram submetidas a um processo de calcinação, ao contrário das nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ . Assim, no sentido de avaliar o efeito da natureza da superfície da sílica, estão em curso novos estudos de adsorção utilizando nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ .

#### 2.4.4.4 Influência do pH nos estudos de adsorção

Como já foi referido anteriormente, em meio aquoso, as interações entre as partículas a uma dada concentração podem ser alteradas variando a força iónica e o pH da suspensão<sup>37, 38</sup>. Deste modo, e uma vez que já se efetuou a análise da influencia do tempo de contacto da mistura e do pH, a Figura 15 apresenta as várias isotérmicas obtidas, para nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 7 (A) e 5,5 (B) e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  a pH 5,5 (C), e tempos de contacto ótimos, neste caso, 15 horas, no sentido de avaliar especificamente o efeito do pH.



**Figura 15:** Isotérmicas relativas às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 7 (A) e 5,5 (B) e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  a pH 5,5 (C), e tempos de contacto de 15 horas a 25 °C.

É possível depreender a partir da Figura 15 que o pH, efetivamente, influencia a adsorção do agente RAFT macromolecular à superfície das partículas. Comparando as isotérmicas a pH 7 e 5,5 das nanofibras, é visível que a quantidade de agente RAFT macromolecular adsorvido é muito superior no caso do estudo a pH 5,5. Estudos prévios efetuados,

relativos ao aspeto visual das dispersões, indicavam que a pH 5,5 as partículas se encontravam melhor dispersas quando comparadas com a dispersão a pH 7. Isto só vem consolidar o que foi mencionado anteriormente, uma vez que uma boa dispersão das nanopartículas evita que estas aglomerem o que, consequentemente, aumenta a área interfacial disponível permitindo assim uma melhor adsorção do agente RAFT macromolecular à superfície.

No que concerne ao mecanismo de adsorção, nos estudos efetuados a pH 7 e 5,5, a superfície de SiOH deverá encontra-se carregada negativamente e o bloco hidrofílico, isto é, o ácido poliacrílico encontra-se desprotonado <sup>75</sup>, sob a forma de aniões carboxilatos assim, é expectável que a adsorção ocorra, principalmente, por pontes de hidrogénio entre a superfície da sílica e os grupos óxido de etileno do PEGA. Deste modo, o bloco hidrofílico funciona como estabilizante das partículas na fase aquosa.

No caso dos estudos relativos às nanofibras originais, as interações entre  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  e o copolímero ocorrem por um processo electroestático, uma vez que o potencial zeta destes é +30 mV <sup>76</sup> (para esferas), ou seja, está carregado positivamente e a sílica a este pH está, como referido previamente, carregada negativamente. Deste modo, e baseado no que foi mencionado anteriormente, é expectável que a quantidade adsorvida de agente RAFT macromolecular na superfície da sílica seja significativamente superior no caso das nanofibras originais comparativamente às nanofibras revestidas. No entanto, convém salientar que uma vez que o bloco mais hidrofóbico (PEGA-co-BA) ficaria exposto ao meio aquoso admite-se que poderá ocorrer a formação de uma segunda camada do agente RAFT macromolecular de modo a proporcionar a estabilização das partículas no meio aquoso <sup>77</sup> e por esse motivo, a quantidade máxima adsorvida ser superior. Não obstante, a área superficial das nanofibras originais sendo ligeiramente inferior às das nanofibras revestidas com SiOH poderá também ter alguma influência.

#### 2.4.4.5 Modelação das isotérmicas de adsorção

Há vários modelos matemáticos que podem ser utilizados para descrever os dados experimentais de isotérmicas de adsorção. Nestes estudos os dados de equilíbrio foram modelados utilizando os modelos de Langmuir (duas expressões de linearização) e de Freundlich. Os valores experimentais de  $q_e$  e  $C_e$  foram, inicialmente, tratados com

equações de linearização (apresentadas na Tabela 1 da secção 2.2.5) com o objetivo de determinar os parâmetros dos modelos. Os parâmetros, bem como o coeficiente de correlação obtidos para cada linearização, relativos aos vários estudos, podem ser visualizados na Tabela 7. Para valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) inferiores a 0,9 os parâmetros dos modelos não foram calculados. As linearizações respetivas aos dados encontram-se no Anexo C.

### Isotérmica de Langmuir

Existem vários tipos de linearizações de Langmuir, nas quais as mais utilizadas são as de Langmuir 1 e 2. Estas são as mais frequentemente utilizadas por vários autores devido aos desvios mínimos apresentados aquando do ajuste na equação, o que resulta em melhores distribuições dos erros. Assim neste trabalho, os dados experimentais foram analisados através de uma regressão linear utilizando duas expressões de Langmuir, através da representação gráfica de  $1/q_e$  em função de  $1/C_e$  para a primeira expressão, Langmuir 1, e  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$  para a segunda expressão, Langmuir 2.

Os valores de coeficiente de correlação obtidos para a expressão de Langmuir 1 indicam que a adsorção do agente RAFT macromolecular às nanofibras segue a isotérmica de Langmuir, à exceção dos dados obtidos relativos ao estudo de adsorção realizado a pH 7 e com 1 hora de contacto, cujos dados se ajustam melhor à linearização de Langmuir 2. Os baixos valores de correlação obtidos na linearização de Langmuir 2 ( $R^2 < 0,90$ ) em todos os outros casos indicam que não é apropriada a utilização desta linearização. Além disso, a capacidade de adsorção em monocamada obtida para a expressão de Langmuir 2 é inferior à experimental o que é considerado inaceitável. Pelo contrário, o valor máximo da quantidade adsorvida determinado pela expressão de Langmuir 1 para cada estudo é superior ao valor obtido experimentalmente o que corresponde à isotérmica de adsorção com plateau. Em suma, os dados linearizados pela equação de Langmuir 1 apresentam o melhor ajuste. No entanto, nalguns exemplos, em particular, para as nanofibras de  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  (pH 5,5, 1 hora) o valor de  $q_{máx.}$  é estranho. Deste modo, as diferenças entre  $q_{máx.}$  experimental e o determinado pelo modelo, assim como os valores de  $K_L$  indicam que este modelo não será necessariamente o mais adequado.

O valor máximo da quantidade adsorvida determinado pela expressão de Langmuir 1 para cada estudo é superior ao valor obtido experimental o que corresponde à isotérmica de adsorção plateau. Pelo contrário, a capacidade de adsorção em monocamada obtida para a expressão de Langmuir 2 é inferior à experimental o que é considerado inaceitável. Em suma, é perceptível que os dados linearizados pela equação de Langmuir 1 apresentam o melhor ajuste. No sentido de verificar a validade do modelo de Langmuir

#### Isotérmica de Freundlich

Os dados de equilíbrio foram também analisados através da equação de linearização de Freundlich, por representação gráfica de  $\ln q_e$  em função de  $\ln C_e$ . O valor elevado obtido para o coeficiente de correlação respetivo a cada estudo ( $R^2 > 0,9$ ) indica uma boa linearização. A partir da Tabela 7, é possível verificar que a linearização dos dados usando a equação de Freundlich é mais apropriada aos dados relativos aos estudos de adsorção das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 5,5 e 1 hora de contacto,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  a pH 5,5 e 1 hora de contacto e  $\text{SiO}_2$  que a de equação de linearização de Langmuir 1, uma vez que os valores de coeficiente de correlação são superiores. O valor de  $n$  reflete o grau de heterogeneidade da superfície e, para todos os estudos à exceção das nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 7 e 5,5 e 1 hora de contacto e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  a pH 5,5 e 1 hora de contacto a isotérmica é favorável ( $n > 1$  quando a isotérmica é favorável e  $n < 1$  no caso de isotérmica desfavorável).

Em suma, as diferenças observadas entre os coeficientes de correlação calculados por diferentes ajustes consoante o tempo de contacto e o pH sugerem que o sistema em estudo é particularmente complexo.

**Tabela 7:** Parâmetros respetivos aos modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

Isotérmica	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> @SiOH				Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>		SiO <sub>2</sub>
	pH 7		pH 5,5		pH 5,5		pH 7
	(1 hora)	(15 horas)	(1 hora)	(15 horas)	(1 hora)	(15 horas)	(15 horas)
<b>Langmuir 1</b>							
$K_L(\text{L mg}^{-1})$	-	$9,188 \times 10^{-5}$	-	$7,074 \times 10^{-5}$	$1,906 \times 10^{-5}$	$8,786 \times 10^{-5}$	$7,212 \times 10^{-5}$
$q_{\text{máx.}}(\text{mg g}^{-1})$	-	555,55	-	2000,00	5000,00	666,67	1428,57
$R^2$	0,7530	<b>0,9769</b>	0,8707	<b>0,9638</b>	<b>0,9813</b>	<b>0,9764</b>	<b>0,9930</b>
<b>Langmuir 2</b>							
$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,026	-	-	-	-	-	-
$q_{\text{máx.}}(\text{mg g}^{-1})$	121,95	-	-	-	-	-	-
$R^2$	<b>0,9653</b>	0,9050	0,0031	0,3244	0,4574	0,098	0,4733
<b>Freundlich</b>							
$K_F(\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	-	2,780	48,468	4,138	4,761	41,492	3,226
$n$	-	1,399	0,858	1,047	1,101	0,857	1,211
$R^2$	0,4836	<b>0,9743</b>	<b>0,9395</b>	<b>0,9632</b>	<b>0,9883</b>	<b>0,9593</b>	<b>0,9962</b>

---

## Capítulo 3 - Encapsulação de nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ via polimerização em emulsão RAFT de MMA e BA

---

### 3.1 Prefácio

---

Este capítulo contempla o estudo da encapsulação das nanofibras através da polimerização em emulsão via RAFT de metacrilato de metilo (MMA) e de acrilato de *n*-butilo (BA).

### 3.2 Introdução

---

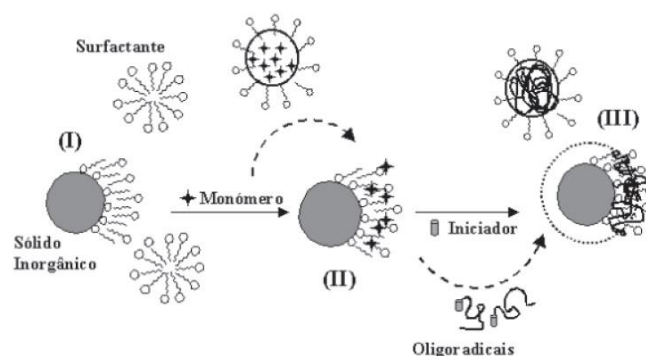
Neste capítulo apresentam-se as principais considerações teóricas a ter em conta no presente trabalho, nomeadamente, a encapsulação de nanopartículas, processo de polimerização, nomeadamente o mecanismo de polimerização radicalar convencional e o mecanismo de polimerização controlada por reações reversíveis de adição-fragmentação de um agente RAFT assim como a técnica de polimerização em emulsão convencional e via RAFT.

#### 3.2.1 Encapsulação de nanopartículas

As partículas encapsuladas com polímero, as quais apresentam um núcleo inorgânico rodeado por uma camada polímero apresentam potenciais aplicações em diversas áreas tais como: cosméticos, tintas, indústrias agrícola e farmacêutica. Além destas aplicações, estas podem apresentar propriedades interessantes em áreas como colas, têxteis, ótica e eletrónica. As tecnologias de encapsulamento têm como propósitos reduzir a toxicidade, facilitar o armazenamento ou transporte e promover a estabilidade dos produtos encapsulados <sup>78</sup>.

Na literatura tem-se evidenciado que a polimerização em emulsão aquosa tem sido bastante utilizada na encapsulação de nanopartículas inorgânicas. Caris *et al* fizeram uso da polimerização em emulsão, na encapsulação de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com poli(metacrilato de metilo), utilizando agentes de acoplamento de titanato para promover a interação interfacial entre o  $\text{TiO}_2$  e o polímero. Bourgeat-Lami <sup>79</sup>, propôs um mecanismo de polimerização em emulsão utilizando óxidos inorgânicos, que foi depois ajustado por Esteves *et al.* <sup>7</sup>. Genericamente, esse mecanismo envolve três etapas (Figura 16):

- I) o tensioativo adsorve à superfície do sólido inorgânico, formando micelas em torno deste;
- II) o monómero é solubilizado nas micelas à superfície;
- III) seguidamente, a partir dos monómeros e dos oligómeros radiculares presentes dentro das micelas adsorvidas, ocorre a reação de polimerização, obtendo-se assim compostos inorgânicos encapsulados com polímero<sup>80</sup>.



**Figura 16:** Encapsulação de nanopartículas inorgânicas utilizando um mecanismo de polimerização em emulsão. Adaptado de <sup>7</sup>

A polimerização em emulsão/miniemulsão na presença de partículas esféricas inorgânicas, tais como óxidos de titânio, sílica, e alguns pigmentos, apresentam um encapsulamento eficiente <sup>81-85</sup>. Porém, normalmente forma-se bastante polímero livre. Além disso, no caso das NPs anisotrópicas a estabilidade coloidal e a sua encapsulação trazem dificuldades adicionais.

Na preparação de nanocompósitos, um aspecto importante a ter em conta é a fraca afinidade química entre os materiais inorgânicos (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) <sup>7</sup>. Neste sentido, é necessário perceber todo o conjunto de fatores associados a esta preparação. Assim, torna-se imperativo o conhecimento de todo o processo de polimerização envolvido.

### 3.2.2 Processo de polimerização

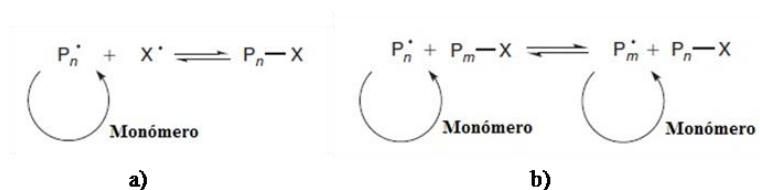
A polimerização radicalar é um dos processos mais amplamente utilizado na produção comercial de polímeros de elevada massa molecular <sup>86</sup>. A sua gama de aplicações deve-se à variedade de monómeros utilizados que abrange os metacrilatos, o estireno, as



metacrilamidas, o butadieno e acetato de vinilo sendo compatível com um vasto número de grupos funcionais (OH, NR<sub>2</sub>, COOH, CONR<sub>2</sub>) e as condições de reação (massa, solução, emulsão, mini-emulsão e suspensão). Trata-se de um mecanismo simples de implementar e não é cara em relação às restantes técnicas. No entanto, o processo convencional apresenta algumas limitações no que diz respeito ao grau de controlo, pois afeta a estrutura molecular, em particular, a distribuição das massas moleculares, composição e a arquitetura<sup>87</sup>. O recente aparecimento de mecanismos que implementam a polimerização controlada por reações reversíveis de adição-fragmentação de um agente RAFT tem proporcionado um conjunto de novas ferramentas para a química da polimerização, permitindo o controlo mais preciso no processo de polimerização quando comparado os processos convencionais<sup>88-94</sup>.

### 3.2.2.1 Polimerização radicalar controlada

Tal como já foi referido anteriormente, os processos de polimerização radicalar controlada apresentam vários benefícios em relação aos processos convencionais. Estes incluem o controlo da massa molecular, da polidispersibilidade, da preparação de copolímeros de bloco e outras arquiteturas poliméricas mais complexas<sup>95</sup>. Segundo a IUPAC, a polimerização radicalar controlada pode ser referida como “polimerização em cadeia a partir da qual as transferências de cadeia irreversível e terminação (desativação) são inexistentes”<sup>96</sup>. Neste sentido, é necessário suprimir ou tornar insignificantes todos os processos que conduzam à terminação das cadeias, irreversivelmente. Consequentemente, a polimerização radicalar controlada só é válida na presença de reagentes que reajam com as espécies radicalares intermediárias ( $Pn^{\bullet}$ ) por desativação reversível (a) ou por transferência de cadeia reversível (b), tal como é ilustrado na Figura 17, e assim, a maioria das cadeias mantém-se na forma dormente ( $Pn-X$ ). O equilíbrio rápido entre as cadeias ativas e dormentes assegura que todas as cadeias possuem igual possibilidade para crescerem, embora de forma intermitente<sup>87</sup>. Existem várias técnicas de polimerização radicalar controlada, as quais serão mencionadas de seguida.



**Figura 17:** Desativação reversível (a) e transferência de cadeia reversível (b). Adaptado de <sup>87</sup>

### Mecanismos de Polimerização radicalar controlada

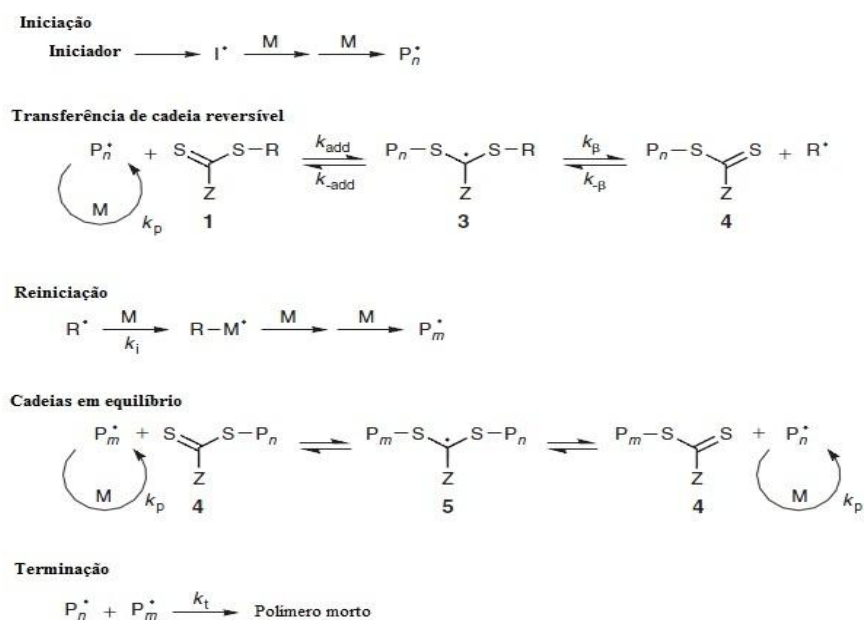
Os mecanismos de polimerização radicalar controlada que têm recebido particular atenção nos últimos anos são a polimerização mediada por nitróxidos, NMP, a polimerização radicalar por transferência de átomo, ATRP, e a técnica de transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação, RAFT <sup>87</sup>. O princípio destas técnicas reside no equilíbrio dinâmico entre as cadeias radicalares ativas e as cadeias dormentes <sup>17</sup>. Neste trabalho dá-se ênfase ao mecanismo de transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação, RAFT.

#### 3.2.2.1.1 Polimerização via RAFT

O mecanismo RAFT é um dos métodos mais versáteis <sup>97</sup>, e foi inventado em 1998 por um grupo (CSIRO), na Austrália <sup>95</sup>. Trata-se de uma ferramenta útil, utilizada na produção de polímeros com arquiteturas funcionais complexas, tais como os copolímeros de bloco <sup>98</sup>, os polímeros com ramificação em estrela <sup>99</sup>, os polímeros reticulados <sup>100</sup> e estruturas supramoleculares <sup>101-103</sup>, utilizando tanto a polimerização em massa, como em emulsão, mini-emulsão, suspensão e dispersão <sup>104</sup>. Além disto, apresenta grande compatibilidade com a maior parte dos grupos funcionais presentes nos monómeros, solventes e iniciadores <sup>105</sup>. Por tudo o que foi referido anteriormente, o mecanismo RAFT é muito escolhido para a síntese de arquiteturas poliméricas complexas, mais especificamente, na produção de (co)polímeros anfifílicos e hidrofílicos, com grande aplicabilidade na formação de nanocompósitos de matriz polimérica <sup>17</sup>. O processo RAFT caracteriza-se pela adição de um agente RAFT a uma polimerização radicalar convencional, mais especificamente, de compostos à base de ditioésteres (RSC(=S)Z) <sup>106</sup>. Neste sentido, é útil neste trabalho a compreensão do mecanismo RAFT apresentado de seguida.

## Mecanismo RAFT

O aspeto chave do mecanismo de polimerização RAFT baseia-se no equilíbrio sequencial de adição – fragmentação apresentado na Figura 18<sup>91, 95</sup>. Este representa as reações típicas que compõe o mecanismo RAFT – iniciação, reações de transferência de cadeia, reiniciação, reações de equilíbrio entre as espécies adormecidas e ativas e a terminação. Os passos de iniciação e terminação são semelhantes aos da polimerização radicalar convencional. Nos primeiros estágios da polimerização ocorre a adição do composto ditioéster [RSC(Z)=S, **1**] – agente RAFT - à espécie ativa ( $P_n^\bullet$ ) seguida da fragmentação da espécie intermediária ativa, (**3**), originando o composto ditioéster [ $P_nS(Z)C=S$ , **4**] e um novo radical ( $R^\bullet$ ). O novo radical formado, ( $R^\bullet$ ), reage com monómeros dando origem a uma nova espécie ativa, ( $P_m^\bullet$ ). Deste modo, gera-se um equilíbrio entre as cadeias ativas ( $P_n^\bullet$  e  $P_m^\bullet$ ) e o composto dormente ditioéster, (**4**), que promove a igual probabilidade de todas as cadeias crescerem e permite a produção de polímeros de baixa polidispersidade. Em suma, as cadeias de polímero em formação estão sucessivamente a transitar do estado dormente para o estado ativo.

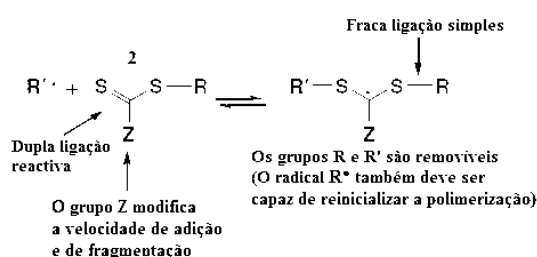


**Figura 18:** Mecanismo geral da polimerização RAFT. Adaptado de<sup>87</sup>

## Agente RAFT

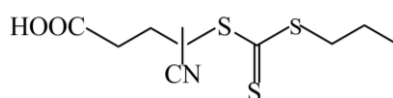
O controlo eficiente da polimerização RAFT implica a escolha apropriada do agente RAFT com a estrutura geral, **2**, apresentada na Figura 19. Este depende do (s) monómero (s) a ser (em) polimerizado (s) e a sua eficiência é fortemente influenciada pelos grupos Z e R. O grupo Z pode ser escolhido para ativar ou desativar a dupla ligação ditioéster e modificar a estabilidade das espécies radicalares intermediárias<sup>94, 107-109</sup>. Deste modo, este modifica tanto a velocidade de adição dos radicais intermediários ( $Pn^{\bullet}$ ) aos ditioésteres, **1** e **4**, como a velocidade de fragmentação dos radicais intermediários, **3** e **5**<sup>110</sup>. No caso do grupo R, este deve apresentar uma boa cisão homolítica em relação à espécie radicalar intermediária ( $Pn^{\bullet}$ ), de tal forma que a espécie intermediária **3** fragmente e dê origem à espécie **4** e ao radical  $R^{\bullet}$  que é expelido. Além disto, o radical  $R^{\bullet}$  deve ser também capaz de reinicializar a polimerização de modo eficiente. Em suma, para uma eficiente polimerização RAFT (esquemáticamente apresentado na Figura 19):

- Os agentes RAFT **1** e **4** (da Figura 18) devem apresentar uma dupla ligação C=S reativa (elevado  $k_{add}$ )<sup>87</sup>;
- As espécies radicalares intermediárias **3** e **5** devem fragmentar rapidamente (elevado  $k_{\beta}$ , fraca ligação S-R)<sup>87</sup>;
- Os radical  $R^{\bullet}$  formado deve ser eficiente na reinicialização da polimerização<sup>87</sup>.



**Figura 19:** Estrutura geral do agente RAFT ditioéster e o intermediário formado na adição do radical. Adaptado de<sup>87</sup>

Neste trabalho, o agente RAFT utilizado é o 4-ciano-4-[(propilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico, denominado também CPP e a sua estrutura química é ilustrada na Figura 20.

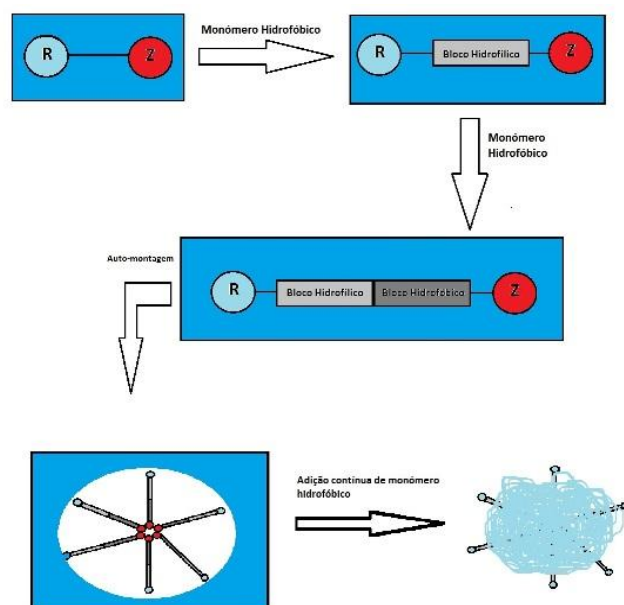


**Figura 20:** Agente RAFT CPP.

## Agentes RAFT macromoleculares

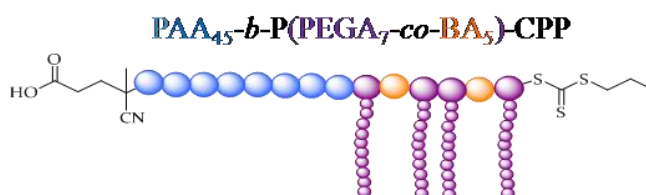
A utilização de agentes RAFT em meios heterogéneos tem sido alvo de um número elevado de publicações <sup>111-113</sup>. Porém, apesar das vantagens citadas anteriormente, a utilização de agentes RAFT na polimerização em meios heterogéneos, mais precisamente na polimerização em emulsão, apresentam algumas desvantagens, tais como: instabilidade coloidal, deficiente controlo das massas moleculares e baixa velocidade de polimerização, incluindo problemas de retardação <sup>114</sup>. De facto, o bom desempenho deste tipo de polimerização depende fortemente do tipo de agente RAFT e do (s) monómero (s) a ser (em) polimerizado (s). Isto é atribuído em parte ao transporte lento do agente RAFT entre a fase formada pelas gotículas e a fase das partículas, e também é atribuído em parte à forma como a distribuição das massas moleculares evolui durante a polimerização. Todas estas desvantagens anteriormente mencionadas, podem ser combatidas através da utilização de agentes agente RAFT macromolecular anfifílicos, e/ou utilizando técnicas de emulsão de alimentação de monómero controlada. Nos últimos anos, a utilização de agentes agente RAFT macromolecular anfifílicos como estabilizantes na polimerização em emulsão tem recebido por isso grande atenção <sup>96</sup>.

No intuito de compreender a utilização de agentes MR, é necessário, primeiramente, compreender a sua formação. A Figura 21 mostra de modo simplificado e intuitivo como o processo de construção do agente RAFT macromolecular se desenrola. Numa primeira fase sintetiza-se a parte hidrofóbica num sistema reacional, no qual estão presentes o agente RAFT, o monómero hidrofílico, e solvente, sendo necessário remover o oxigénio a fim de evitar a oxidação do meio reacional. Após o bloco hidrofílico se ter formado parte-se para a segunda fase, a adição do bloco hidrofóbico, sendo o processo similar à primeira fase. Ou seja, o agente RAFT macromolecular é sintetizado através da adição de dois tipos de monómeros. Uma vez em meio aquoso, através de um processo de auto-montagem, as moléculas de MR adquirem a estrutura esférica semelhante a uma micela. Por fim, uma terceira adição de monómero leva a que a polimerização ocorra.



**Figura 21:** Esquema da construção do agente RAFT macromolecular. Adaptado de <sup>115</sup>

Neste trabalho, o agente RAFT macromolecular utilizado é o PAA<sub>45</sub>-*b*-P(PEGA<sub>7</sub>-*co*-BA<sub>5</sub>)-CPP, ilustrados na Figura 22.



**Figura 22:** Agente RAFT macromolecular PAA-*b*-P(PEGA-*co*-BA))-CPP.

### 3.2.3 Polimerização em emulsão

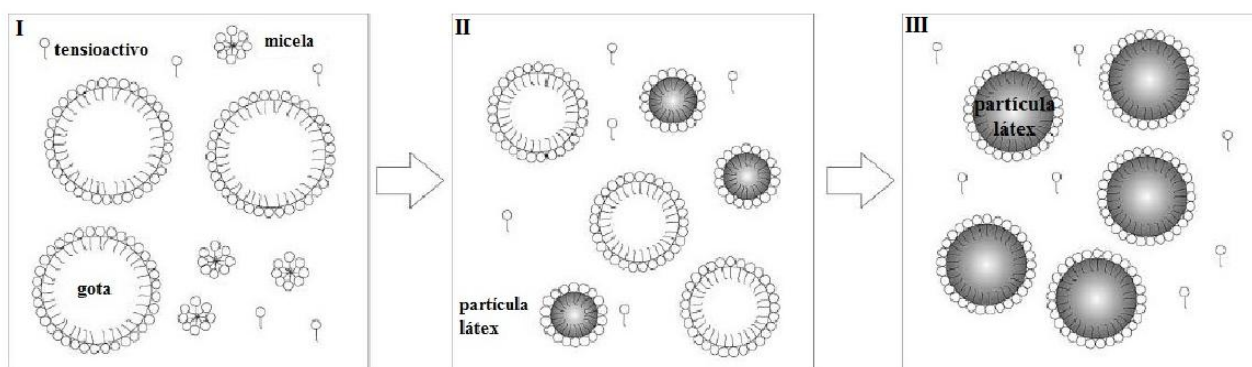
Uma vez que neste trabalho se faz uso da polimerização em emulsão via RAFT, torna-se imperativo o conhecimento da técnica considerada, a polimerização em emulsão convencional. Esta é uma técnica de polimerização controlada, na qual, um monómero relativamente insolúvel em água é adicionado a um reator, contendo água, iniciador (solúvel em água) e agente tensioativo <sup>116-121</sup>. Dada a baixa solubilidade do monómero na água, o reator compreenderá duas fases, a aquosa e a orgânica. A fase orgânica é composta pelos reservatórios de monómero (gotas), estabilizados por algumas moléculas de tensioativo, e por micelas – formam-se pois o tensioativo encontra-se acima da sua

concentração micelar crítica. A complexidade deste tipo de polimerização deve-se à combinação entre os fenómenos característicos da polimerização radicalar e coloidais. O mecanismo de polimerização radicalar compreende três fases. Na **primeira fase (I)** formam-se as micelas, as gotículas e as gotas (ou reservatórios). Embora haja uma pequena parte de monómeros na fase aquosa e no interior das micelas a maior parte encontra-se nas gotas (reservatórios). A formação de radicais na fase aquosa, proveniente da dissociação do iniciador, oligomeriza os monómeros presentes nesta fase levando à formação de cadeias em crescimento, cujo comprimento potencia a sua hidrofobicidade e promove a sua difusão para o interior das micelas. No interior das micelas encontram-se alguns monómeros que serão polimerizados pelos oligómeros acabados de entrar. A difusão para o interior das micelas ocorre naturalmente dada a sua magnitude em número em relação aos reservatórios de monómeros. A **segunda fase (II)** compreende o crescimento das cadeias no interior das gotículas, levando ao consumo dos monómeros presentes nos reservatórios. O tamanho das gotículas aumenta devido ao aumento do comprimento das cadeias no seu interior, o que implica o consumo de moléculas de tensioativo que se desagregam das estruturas micelares a fim de estabilizar as ditas gotículas. À medida que a conversão dos monómeros aumenta o número e o tamanho dos reservatórios diminui até que no final da polimerização se extinguem – **terceira fase (III)** <sup>117, 118, 122</sup>.

Assim, no final da polimerização apenas ter-se-á apenas partículas látex, que contêm as cadeias poliméricas formadas, e estabilizadas pelas moléculas de tensioativo. O esquema global da polimerização, nomeadamente as fases da polimerização em emulsão, pode ser visualizado na Figura 23. A segregação de radicais livres no interior das partículas é a principal virtude da polimerização em emulsão, pois quer em massa quer em suspensão tal não é possível. Este fenómeno reduz fortemente a probabilidade da terminação por combinação dos radicais livres e potencia a construção de polímeros de massa molecular elevada, e sob certas circunstâncias, influencia positivamente na velocidade de polimerização <sup>117, 118, 122</sup>.

Em suma, a polimerização em emulsão, processo que é utilizado em grande escala na indústria, apresenta diversas vantagens em relação à polimerização em massa ou em solução. Isto deve-se a diversos fatores, sendo alguns deles: altas conversões atingidas,

baixa viscosidade do meio reacional mesmo quando se utilizam altas concentrações, ausência de compostos orgânicos voláteis <sup>116</sup>.



**Figura 23:** Fases da polimerização em emulsão (I, II e III). Adaptado de <sup>123</sup>

### 3.2.3.1 Polimerização em emulsão via RAFT

Apesar das diversas vantagens apresentadas na polimerização em emulsão já referidas anteriormente e de ser um processo industrial bastante conveniente e amigável ao ambiente <sup>124</sup>, ainda apresenta algumas lacunas no que diz respeito ao grau de controle em particular, a distribuição das massas moleculares, composição e a arquitetura <sup>87</sup>.

O surgimento da polimerização radicalar controlada, baseada na desativação reversível de espécies propagativas, tem sido bastante aplicada na polimerização em emulsão aquosa <sup>114, 123, 125-130</sup>. Segundo McLeary *et al.* <sup>123</sup>, a polimerização em emulsão via RAFT, é uma excelente escolha na aplicação de polimerização radicalar controlada em meios aquosos. Existe um número grande de exemplos da utilização do processo RAFT em meios heterogêneos. As diretrizes providenciadas para a polimerização em emulsão sugerem que o agente RAFT consegue estabelecer uma ponte favorável entre a estabilidade na fase orgânica e a suficiente solubilidade na fase aquosa de tal modo que o transporte entre as gotas de monômero e as partículas é favorecido. No entanto, muitas vezes o mecanismo RAFT na polimerização em emulsão apresenta alguns problemas no que diz respeito ao controle das massas moleculares, estabilidade coloidal e/ou formação de uma camada orgânica insolúvel <sup>131</sup>. Alguns destes problemas devem-se, essencialmente, ao fraco transporte do agente RAFT através da fase aquosa e à formação de gotículas de oligômeros, proveniente da presença do agente RAFT contido nessas gotículas <sup>131, 132</sup>. Ferguson *et al.* <sup>133</sup>, reportaram uma nova estratégia para a utilização do mecanismo RAFT



na polimerização em emulsão RAFT designado por “*ab initio*” concebida no sentido de colmatar os problemas acima mencionados. Esta passa pela utilização de um agente RAF macromolecular anfifílico, que serve como mediador entre a fase orgânica e aquosa. Aquando da construção do segundo estágio do agente, em que tem lugar a adição do monómero hidrofóbico, esta é realizada de forma lenta, evitando assim a formação de gotas de monómero. Deste modo, este agente além de funcionar como agente de controlo de polimerização no interior das partículas poliméricas, permanece ligado quimicamente à sua superfície, atuando como estabilizante coloidal. Deste modo, é possível obter controlo das massas moleculares na polimerização em emulsão evitando assim problemas de instabilidade coloidal e aparecimento de uma camada orgânica insolúvel.

Tirando partido do que foi mencionado anteriormente nos últimos anos foram efetuados vários progressos no mecanismo RAFT em meio disperso que resultaram em novas estratégias para a síntese de nanocompósitos de natureza polimérica/inorgânica, e deste modo, têm vindo a permitir o sucesso na encapsulação de nanoobjectos usando agentes RAFT macromoleculares no sentido de obter suspensões coloidais estáveis<sup>77, 134</sup>. O sucesso obtido nessa nova estratégia é baseado na adsorção agentes RAFT macromoleculares sobre a superfície das partículas e, posteriormente, crescimento de cada uma das cadeias respetiva a estes copolímero no decorrer da polimerização. Assim, os estudos de adsorção são cruciais, uma vez que o objetivo dos estudos de adsorção entre o material inorgânico e o agente MR passa por conceber a formulação “ideal” para a polimerização e, deste modo, o estudo de adsorção deve ser efetuado sob as condições idênticas às aplicadas à polimerização. No entanto, estes estudos são geralmente conduzidos com base em condições simplificadas no sentido de modelar as condições sob as condições de polimerização<sup>59, 60</sup>.

### 3.3 Experimental

#### 3.3.1 Materiais e reagentes

O agente RAFT macromolecular (PAA-*b*-P(PEGA-*co*-BA)-CPP,  $M_n = 7941 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI= 1,2) utilizado bem como as nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  foram sintetizados por Liliana Melro e Paula Lacerda. O solvente utilizado foi água ultra-pura. As soluções de ácido

clorídrico (HCl, Acros 1M), hidróxido de sódio (NaOH, Acros 1M) foram utilizadas no ajuste de pH.

O ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACPA, Fluka  $M_n = 280 \text{ g mol}^{-1}$ ) foi utilizado como iniciador e foi utilizado tal como recebido pelo fornecedor.

Os monómeros utilizados: metacrilato de metilo (MMA, Acros 99%) e acrilato de *n*-butilo (BA, Acros 99%) foram purificados através de uma coluna de alumina.

### 3.3.2 Equipamentos e instrumentação

#### Seringa de adição controlada

A adição de monómero ao reator de polimerização foi efetuada usando uma seringa de adição controlada, Compact S (Braun).

#### Microscopia eletrônica de varrimento em modo de transmissão (STEM)

Salvo especificação em contrário, as análises de microscopia eletrônica de varrimento em modo de transmissão (STEM) e de EDS (Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X) foram efetuadas de forma análoga ao capítulo anterior.

#### Medições de tamanhos de partículas, potencial zeta e índice de polidispersibilidade

As medições de tamanhos de partículas médias foram obtidas por dispersão de luz dinâmica (DLS), no Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), que também permitiu a análise do potencial zeta e índice de polidispersibilidade.

### 3.3.3 Polimerização em emulsão

O agente RAFT obtido foi utilizado como agente estabilizador coloidal e de controlo de massas moleculares na polimerização em emulsão da mistura de monómeros MMA:BA, numa proporção de 10:1.

### **Preparação das soluções a serem utilizadas na polimerização em emulsão**

Tipicamente, no dia anterior à realização da polimerização em emulsão, foram preparadas a solução de MR e a dispersão de nanofibras. A preparação da solução fez-se tendo em conta a concentração ótima de MR obtida nos estudos de adsorção efetuados anteriormente. Deste modo, foi preparada uma solução de agente RAFT macromolecular para uma concentração ótima no volume final (22 mL) de  $14,93 \text{ mg mL}^{-1}$ . Para isto, adicionou-se 6,83 mL de água ultra pura e 1,25 mL de NaOH (1M). Para a preparação da dispersão, a massa de nanofibras corresponde a 5% da massa de monómero. Para um caudal de monómero de  $0,6 \text{ mL h}^{-1}$ , a massa total de monómero adicionada à polimerização corresponde a 2,34 g. Deste modo, para um teor de sólidos de  $0,95 \text{ g mL}^{-1}$  de dispersão de nanofibras, foram retirados 12,05 mL de dispersão cujo pH foi posteriormente ajustado com HCl. A dispersão final preparada foi colocada num balão de fundo redondo de duas tubuladuras. Esta dispersão foi submetida a um banho de ultra-sons cerca de 30 minutos, e seguidamente, a uma agitação magnética. Posteriormente, foi adicionada gota a gota a solução de MR à dispersão de nanofibras mantida sob agitação magnética durante cerca de 15 horas.

### **Montagem experimental**

A montagem experimental consistiu num balão de fundo redondo com duas tubuladuras (reator) ligado a um condensador, situado sobre um reservatório colocado numa placa de agitação magnética com aquecimento. A temperatura da glicerina foi controlada por um controlador interligado a um sensor de temperatura emerso no reservatório. Uma seringa de adição controlada com agulha conectada a uma linha de azoto foi introduzida no balão que possui um septo na tubuladura lateral.

### **Polimerização em emulsão dos monómeros MMA:BA (10:1)**

No dia da realização da polimerização, foi adicionado 0,0037g de ACPA (isto é,  $n_{\text{MR}} = 3n_{\text{iniciador}}$ ) a 2 mL de água ultra-pura, e foram adicionadas 2 gotas de NaOH (1M). A seguir, foi preparada a mistura de monómero de MMA:BA (10:1) necessária à polimerização, adicionando-se 0,23 mL de BA e 2,27 mL de MMA, sendo o volume total de mistura de 2,5 mL. Esta mistura de monómero foi sujeita a um desarejamento com azoto durante cerca de 30 minutos em banho de gelo. Antes do início da reação, 0,1 mL de

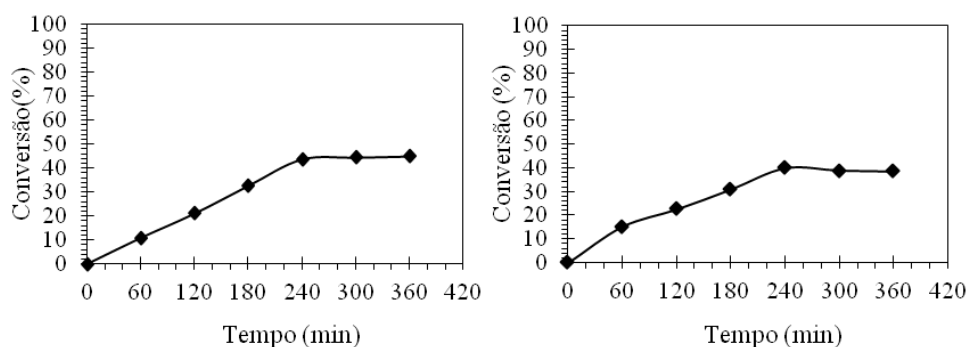
mistura de monómero MMA:BA (10:1) e a solução de iniciador previamente preparada foram adicionadas ao balão de fundo redondo de duas tubuladuras. A velocidade de rotação da agitação magnética foi de 250 rpm e a dispersão já contida no balão foi submetida a uma corrente de azoto durante 30 minutos em banho de gelo por forma a remover o oxigénio. O tempo zero foi considerado aquando da imersão do balão no banho de óleo a 80°C. A mistura de monómero foi alimentada ao reator usando uma seringa de adição controlada, com um caudal de 0,6 mL h<sup>-1</sup> durante 4 horas. Após este estágio de “alimentação”, o conteúdo do reator esteve durante mais 2 horas a polimerizar. A polimerização foi monitorizada através da recolha de amostras de 0,5 mL de hora a hora, com o auxílio de um seringa com agulha, e transferidas para “eppendorfs”. Estas amostras foram mergulhadas num banho de gelo logo após a sua recolha de modo a parar a reação. Estas foram usadas no cálculo da conversão por gravimetria, na determinação do tamanho das partículas e índice de polidispersibilidade e, assim como na medição do potencial zeta. O exemplo de cálculo relativo à conversão encontra-se no Anexo H.

### 3.4 Resultados e discussão

Uma vez reunidas as condições ótimas provindas dos estudos de adsorção do agente RAFT macromolecular à superfície das nanofibras, nomeadamente respectivas ao tempo de contacto de MR/NPs (15 horas) e à concentração de MR foram efetuadas as polimerizações a diferentes valores de pH. Na sequência dos primeiros estudos de adsorção realizados através do procedimento experimental 1 (isto é, sem lavagens adicionais das nanofibras de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiOH), procedeu-se à encapsulação de nanopartículas utilizando uma concentração inicial de MR de 8210 mg L<sup>-1</sup> e um caudal de 0,3 mL h<sup>-1</sup> (polimerização 1). Porém, tendo em conta os resultados entretanto obtidos nos estudos seguintes que levaram à modificação do procedimento experimental, esta reação foi repetida utilizando-se novo valor de quantidade máxima adsorvida, isto é, uma concentração inicial de PAA-*b*-P(PEGA-*co*-BA)-CPP de 14930 mg L<sup>-1</sup> e um caudal de 0,6 mL h<sup>-1</sup> (polimerização 2). No que diz respeito ao valor do caudal de monómero este foi alterado no sentido de aproximar as nossas condições às dos parceiros deste projeto.

A conversão foi obtida por gravimetria cujos resultados se apresentam na Figura 24. O tamanho médio das partículas, o potencial zeta e a polidispersibilidade foram os três

parâmetros usados na caracterização dos látexes removidos ao longo da polimerização cujos resultados podem ser visualizados na Figura 25 e os valores estão resumidos na Tabela 8.



**Figura 24:** Evolução da conversão global respectiva à polimerização 1 (a) e polimerização 2 (b) a pH 7.

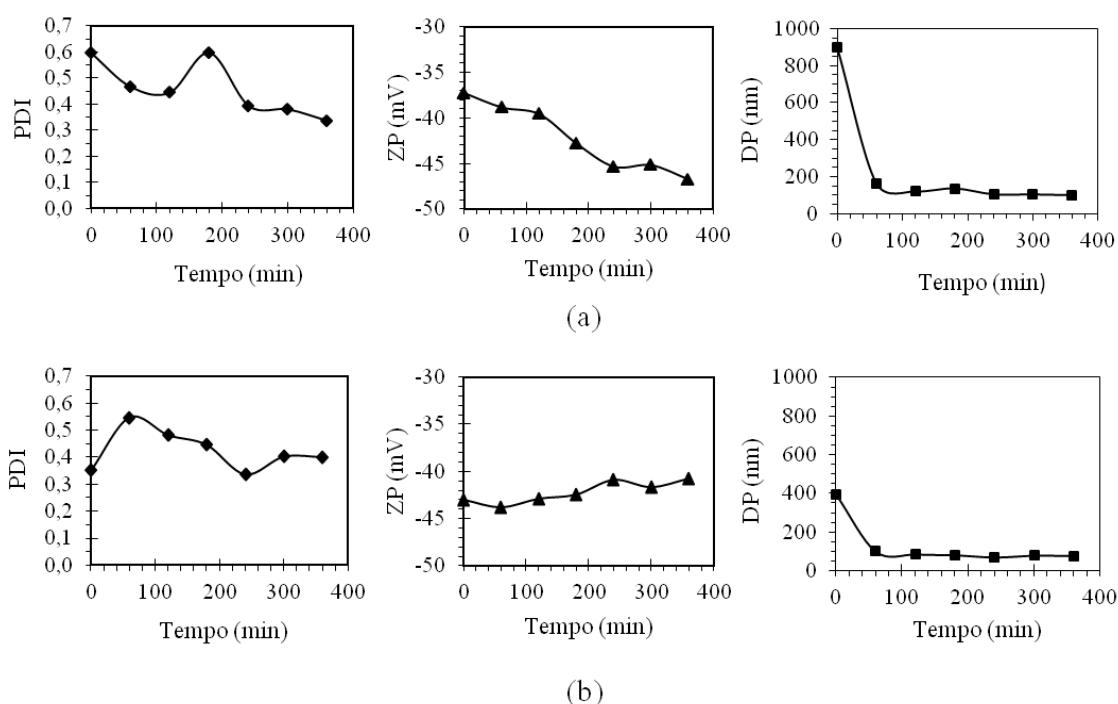
Analisando a Figura 24 é possível inferir que a conversão máxima obtida na polimerização 1 foi cerca de 45% e na polimerização 2 cerca de 39%, valores estes consideravelmente baixos quando comparados com estudos efetuados com sílica coloidal (cerca de 80%). Deste modo, esta baixa conversão pode dever-se essencialmente a dois parâmetros:

- i) o tamanho das cadeias de agente RAFT macromolecular e diminuição de centros ativos,
- ii) à temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do polímero formado P(MMA-co-BA), efeitos de retardação, baixa reatividade dos monómeros ou do agente MR.

No que diz respeito ao tamanho das cadeias do copolímero RAFT este pode ser um parâmetro expetavelmente importante no sucesso da encapsulação de nanopartículas. A utilização de agentes RAFT macromoleculares com cadeias poliméricas maiores faz com que estas possuam um número inferior de agentes RAFT, ou seja, centros ativos por partícula o que compromete a evolução da reação, levando a conversões relativamente baixas. Assim, no sentido de colmatar esta dificuldade, o MR deve ser pequeno o suficiente no sentido de obter um maior número de centros ativos (grupos tritriocarbonatos). Isto irá facilitar a rápida transferência entre as cadeias em crescimento,  $Pn^\bullet$  e  $Pm^\bullet$ , do polímero. No entanto, agentes RAFT macromoleculares que sejam demasiado pequenos e possuam um número reduzido de agentes de ancoramento podem

migrar para a fase aquosa e causar problemas de instabilidade ao longo da polimerização<sup>59</sup>. No sentido de averiguar se este motivo realmente influencia o grau de conversão, deverão ser estudados outros agentes RAFT macromoleculares com cadeias poliméricas mais reduzidas por exemplo, PAA<sub>20</sub>, na encapsulação.

Relativamente à questão da  $T_g$  do polímero formado, uma vez que a temperatura de transição vítrea do poli(acrilato de metilo) (PMMA) é elevada, 105°C<sup>135</sup>, ou seja, superior à temperatura utilizada na polimerização (80°C), à medida que se formam as cadeias de polímero a mobilidade destas diminui (pelo carácter rígido do PMMA), o que dificulta o acesso das espécies  $Pn^\bullet$  e  $Pm^\bullet$  aos centros ativos. Deste modo, a evolução da reação fica comprometida e isto conduz a baixas conversões. No sentido de verificar se a  $T_g$  realmente influencia a conversão uma proposta possível seria efetuar a polimerização em emulsão nas mesmas condições, no entanto, apenas com monómero BA, cuja  $T_g$  do polímero formado é seguramente inferior à do PMMA.



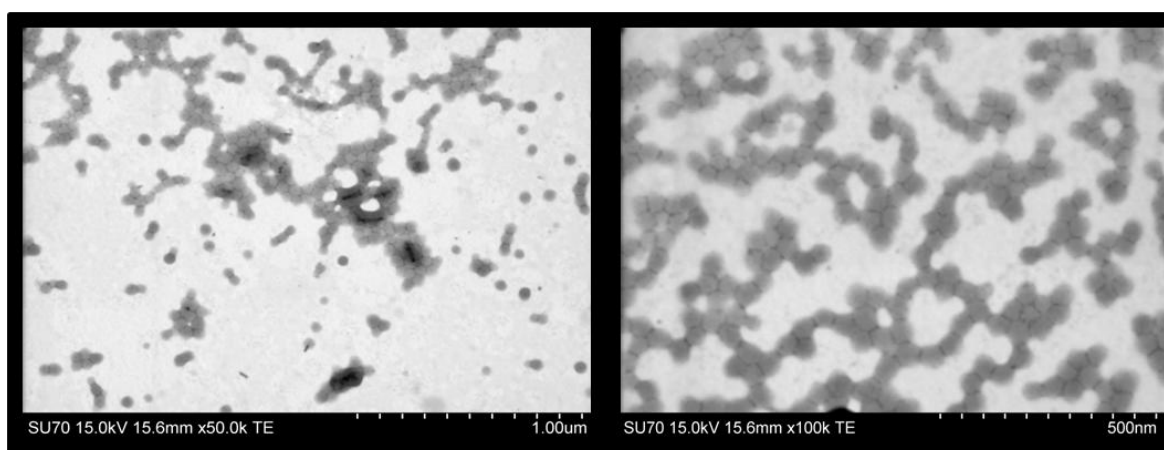
**Figura 25:** Índice de polidispersibilidade (PDI), potencial zeta (ZP) e tamanho médio das partículas (DP) ao longo do tempo referentes à polimerização 1 (a) e à polimerização 2 (b) ambas a pH 7.

**Tabela 8:** Valores respetivos ao tamanho médio de partículas, índice de polidispersibilidade e potencial zeta no final de cada polimerização a pH 7 (1 e 2).

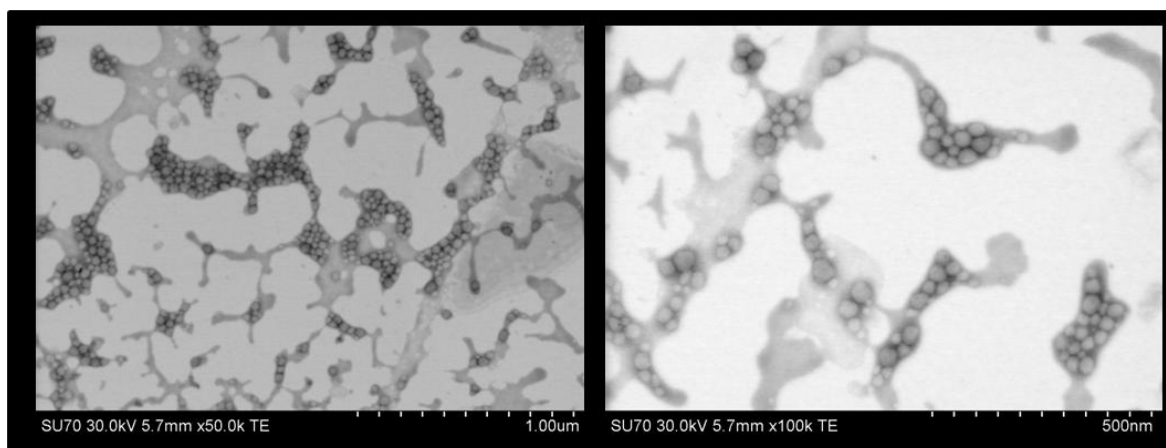
	Polimerização 1	Polimerização 2
<b>DP (nm)</b>	102	79
<b>PDI</b>	0,3	0,4
<b>Potencial zeta (mV)</b>	-46,7	-40,8

É possível visualizar através da Tabela 8 que o valor do potencial zeta obtido, para ambas as polimerizações, indica que partículas látex obtidas se encontram estabilizadas pelo bloco hidrofílico do agente MR PAA, carregado negativamente. Uma vez que este valor, para ambas as polimerizações, se encontra abaixo de -30 mV, é possível afirmar que as dispersões coloidais obtidas, látexes, são consideradas estáveis.

A morfologia dos látexes foi ainda estudada por STEM. As imagens de STEM dos látexes obtidos para cada uma das polimerizações podem ser visualizadas na Figura 26 e Figura 27.



**Figura 26:** Imagens de STEM em modo TEM do látex referente à polimerização 1



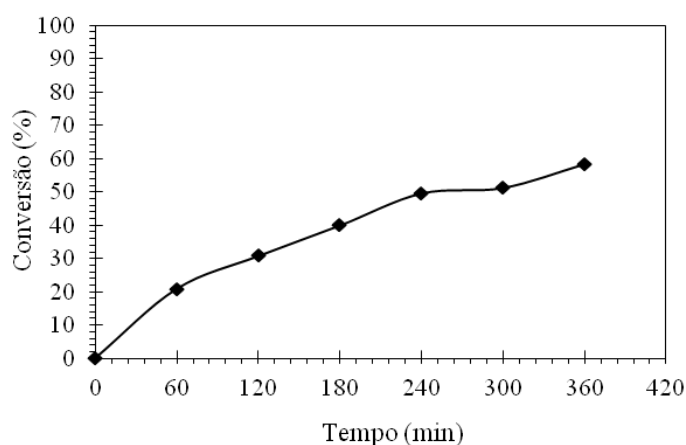
**Figura 27:** Imagens de STEM em modo TEM do látex relativas à polimerização 2.

Observando estas imagens e através da informação obtida por EDS, confirma a presença das nanofibras, é possível depreender que as nanopartículas se encontram encapsuladas. Porém, é de salientar que nos látexes obtidos através do procedimento experimental 2 a presença das nanofibras não é óbvia sendo apenas assegurada pelos dados de EDS. Tal poderá dever-se a uma encapsulação por uma maior quantidade de MR que poderá levar a uma maior quantidade de polímero em torno das nanofibras levando a estruturas mais esféricas que impedem a sua visualização e a perda de anisotropia, que é um dos objetivos do estudo. Os dados relativos a EDS encontram-se no Anexo F.

Uma vez que a dispersão de nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  se encontra melhor dispersa foi, também realizada uma polimerização a pH 5,5 de modo análogo ao anteriormente descrito. Do estudo de adsorção efetuado, obteve-se a concentração inicial ótima de agente RAFT macromolecular, de  $19703 \text{ mg L}^{-1}$ . Aquando da realização da primeira polimerização a pH 5,5, após o tempo de contacto de 15 horas da mistura agente RAFT macromolecular/nanofibras verificou-se um brusco decréscimo no pH desta para 4. Posto isto, realizou-se a polimerização nestas condições e, à medida que a polimerização decorreu, várias dificuldades foram encontradas. Estas passaram pela formação de duas fases, em que a fase superior no balão se encontrava bastante rígida. Assim, foi claramente notório que a polimerização não ocorreria de forma controlada. Isto poderá dever-se ao facto do pH da mistura se encontrar a 4 e a este pH o bloco hidrofílico do PAA não se encontra carregado o que dificulta a estabilização do sistema. A instabilidade da emulsão que verificada quando se tentou realizar a polimerização a pH 5,5 não é completamente

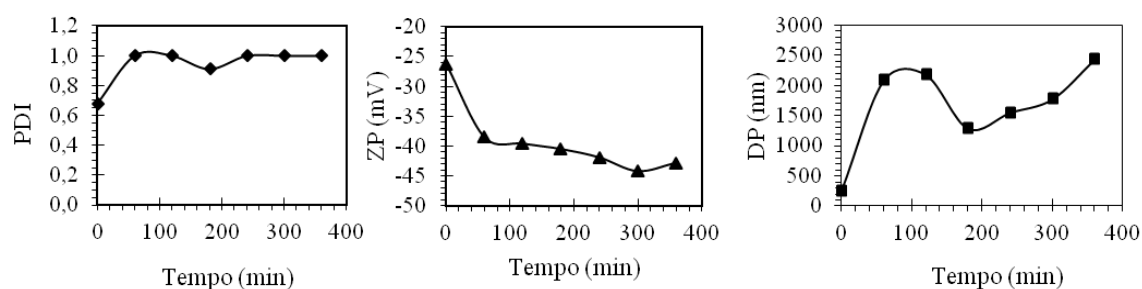


compreendida, no entanto, considera-se que poderá estar associada a reações entre os grupos silanol à superfície das nanofibras e o MR quando se eleva a temperatura e/ou a fenómenos de dessorção do MR também associados ao aumento da temperatura. Assim, a polimerização foi conduzida em condições desfavoráveis. Posto isto, foi então repetida a polimerização a pH 5,5. De igual modo, foi medido o pH da mistura agente RAFT macromolecular/nanofibras cujo este se encontrava a 3,2. Assim, e tendo conhecimento das deficientes condições de polimerização a este pH, após as 15 horas o pH foi alterado para 7, e só depois é que se deu início à polimerização. De forma análoga, a conversão foi obtida por gravimetria e os resultados obtidos apresentam-se na Figura 28. O tamanho médio das partículas, o potencial zeta e a polidispersibilidade foram três parâmetros usados na caracterização dos látexes removidos ao longo da polimerização. Estes podem ser visualizados na Figura 29 e os valores finais obtidos para estes parâmetros encontram-se na Tabela 9.



**Figura 28:** Evolução da conversão global respetiva à polimerização a pH 5,5.

Através da análise da Figura 28 é possível inferir que a conversão máxima obtida na polimerização foi cerca de 55%. Nesta polimerização realizada a pH 5,5 também a conversão obtida foi baixa. Isto pode dever-se aos fatores já mencionados anteriormente, ou seja, o tamanho das cadeias de MR, a temperatura de transição vítrea do polímero formado, os efeitos de retardação, e a reatividade dos monómero ou do agente MR.



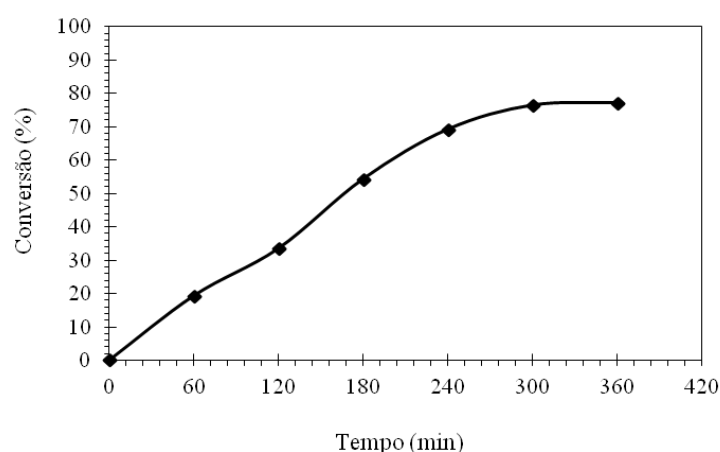
**Figura 29:** Índice de polidispersibilidade (PDI), potencial zeta (ZP) e tamanho médio das partículas (DP) ao longo do tempo referentes à polimerização de MMA:BA a pH 5,5.

**Tabela 9:** Valores respetivos ao tamanho médio de partículas, índice de polidispersibilidade e potencial zeta no final da polimerização de MMA:BA a pH 5,5.

Polimerização a pH 5,5	
<b>DP (nm)</b>	2427
<b>PDI</b>	1,00
<b>Potencial zeta (mV)</b>	-42,80

A partir da análise da Tabela 9, o valor de potencial zeta indica que as partículas de látex obtidas se encontram estabilizadas pelo bloco hidrofílico PAA do agente MR, pois este encontra-se abaixo de -30 mV (valor indicativo de dispersões coloidais estáveis). O valor do tamanho médio das partículas e o valor de índice de polidispersibilidade obtidos no estágio final da polimerização podem ser atribuídos à agregação de partículas. Além disto, o mesmo pode ser constatado na Figura 29.

No sentido de se verificar se efectivamente a  $T_g$  do polímero formado P(MMA-co-BA) influência a conversão realizou-se uma polimerização em emulsão do monómero BA a pH 7, mantendo as mesmas condições da polimerização em emulsão 2. A Figura 30 ilustra a conversão global do monómero BA ao longo da polimerização.



**Figura 30:** Evolução da conversão global respetiva à polimerização do monómero BA a pH 7.

Como é possível verificar através da Figura 30 a conversão aumentou de cerca de 45 para 77%. Isto indica que efectivamente a  $T_g$  do PMMA é um parâmetro que afecta significativamente a conversão final da polimerização. Uma vez que a  $T_g$  do poli(acrilato de *n*-butilo) (PBA) é substancialmente inferior,  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>135</sup>, à medida que se formam as cadeias de polímero a mobilidade destas não afecta o acesso das espécies  $\text{Pn}^{\bullet}$  e  $\text{Pm}^{\bullet}$  aos centros ativos, ainda que a estabilidade coloidal não fosse melhorada: Os dados relativos O tamanho médio das partículas, o potencial zeta e a polidispersibilidade foram três parâmetros usados na caracterização dos látexes removidos ao longo da polimerização bem como os valores finais obtidos para estes parâmetros encontram-se no Anexo G. De modo análogo, a polimerização realizada a pH 3,5 não funcionou, obtendo-se um látex instável e a conversão final foi inferior a 20%.

## Capítulo 4 - Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Os estudos realizados permitiram verificar que a adsorção do agente RAFT macromolecular à superfície de nanopartículas anisotrópicas é particularmente sensível à natureza da superfície das NPs, do pH do meio e do tempo de contacto entre as nanofibras e MR. Os dados experimentais obtidos ajustam-se razoavelmente bem ao modelo de Langmuir e de Freundlich. No entanto, comparando os valores de  $q_{máx.}$  previsto pelo modelo de Langmuir e os valores experimentais verifica-se que nenhum deles se ajusta completamente sendo que o de Freundlich parece ser pouco melhor, possivelmente, devido à heterogeneidade da superfície.

Relativamente à encapsulação a polimerização do bloco hidrofóbico em torno das NPs só foi conseguida a pH 7. Apesar de se ter conseguido encapsular as NPs e obtido um látex relativamente estável, o grau de conversão obtido foi reduzido (~ 45%) e a anisotropia das nanofibras não foi mantida obtendo-se esferas. Estas limitações poderão dever-se à elevada massa molecular do agente RAFT macromolecular utilizado, assim com à  $T_g$  do copolímero. Pelo menos no que se prende com o efeito da  $T_g$  do copolímero, um estudo complementar em que apenas se utilizou BA na preparação do bloco hidrofóbico confirmou a relevância deste parâmetro no grau de conversão, tendo-se atingido uma conversão de 77%.

Como trabalhos futuros, deverão ser testados agentes RAFT macromoleculares com massas moleculares mais baixas e copolímeros mais ricos em BA. Além disso, o efeito da natureza da superfície da sílica deverá ser melhor compreendida sendo portanto necessário realizar novos estudos que envolvam a utilização de  $SiO_2$  calcinada, ainda que as nanofibras possam estar um pouco mais agregadas. De facto, resultados preliminares recentemente obtidos no grupo indicam que tal poderá ser uma boa alternativa.

---

## Capítulo 5 - Bibliografia

---

1. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V. *Nanocomposite Science and Technology* Wiley-VCH: 2004.
2. Jiang, H.; Kakkar, A. K. An Alternative Route Based on Acid–Base Hydrolytic Chemistry to NLO Active Organic–Inorganic Hybrid Materials for Second-Order Nonlinear Optics. *J Am Chem Soc* **1999**, *121* (15), 3657-3665.
3. Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H.; Dawson, F. P. Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization of Polymer-Coated Iron Nanoparticles. *Chem Mater* **2002**, *14* (11), 4752-4761.
4. Fleming, M. S.; Mandal, T. K.; Walt, D. R. Nanosphere–Microsphere Assembly: Methods for Core–Shell Materials Preparation. *Chem Mater* **2001**, *13* (6), 2210-2216.
5. Hsiue, G. H.; Liu, Y. L.; Liao, H. H. Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic–inorganic hybrid nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39* (7), 986-996.
6. Gangopadhyay, R.; De, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. *Chem Mater* **2000**, *12* (3), 608-622.
7. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova* **2004**, *27*, 798-806.
8. Kickelbick, G. *Hybrid materials : synthesis, characterization, and applications*. Wiley - VCH: Weinheim, 2007; p xvii, 498 p.
9. Ou, Y.; Yang, F.; Yu, Z.-Z. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1998**, *36* (5), 789-795.

10. Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem Mater* **2001**, *13* (12), 4649-4654.
11. Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G. Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties. *Macromolecules* **1997**, *30* (26), 8433-8439.
12. Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Nano Lett* **2000**, *1* (2), 61-65.
13. Yang, Y.; Huang, J. M.; Liu, S. Y.; Shen, J. C. Preparation, characterization and electroluminescence of ZnS nanocrystals in a polymer matrix. *J Mater Chem* **1997**, *7* (1), 131-133.
14. Morais, P. C.; Azevedo, R. B.; Rabelo, D.; Lima, E. C. D. Synthesis of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template: A model system for mass-loading control. *Chem Mater* **2003**, *15* (13), 2485-2487.
15. Du, H.; Cao, Y.; Bai, Y. B.; Zhang, P.; Qian, X. M.; Wang, D. J.; Li, T. J.; Tang, X. Y. Photovoltaic properties of polymer/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymer heterostructured microspheres. *J Phys Chem B* **1998**, *102* (13), 2329-2332.
16. Sanchez, C.; Ribot, F. Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. *New J Chem* **1994**, *18* (10), 1007-1047.
17. Beija, M.; Marty, J. D.; Destarac, M. RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. *Prog Polym Sci* **2011**, *36* (7), 845-886.
18. Shaw, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 1992. *Trowbridge, Wiltshire: Redwood Books* **1980**.

19. Witten, T. A.; Pincus, P. A. Colloid Stabilization by Long Grafted Polymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (10), 2509-2513.
20. Claesson, P. M.; Dedinaite, A.; Rojas, O. J. Polyelectrolytes as adhesion modifiers. *Adv Colloid Interfac* **2003**, *104*, 53-74.
21. Liufu, S. C.; Xiao, H. N.; Li, Y. P. Adsorption of cationic polyelectrolyte at the solid/liquid interface and dispersion of nanosized silica in water. *J Colloid Interf Sci* **2005**, *285* (1), 33-40.
22. Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Adv Colloid Interfac* **2006**, *121* (1-3), 77-110.
23. Guangxian, X. *New frontiers in rare earth science and applications*. Access Online via Elsevier: 1985; Vol. 1.
24. Adachi, G.; Imanaka, N.; Kang, Z. C. *Binary rare earth oxides*. Springer: 2004; Vol. 4.
25. Beaurepaire, E.; Buissette, V.; Sauviat, M. P.; Giaume, D.; Lahlil, K.; Mercuri, A.; Casanova, D.; Huignard, A.; Martin, J. L.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Alexandrou, A. Functionalized fluorescent oxide nanoparticles: Artificial toxins for sodium channel targeting and Imaging at the single-molecule level. *Nano Lett* **2004**, *4* (11), 2079-2083.
26. Louis, C.; Bazzi, R.; Marquette, C. A.; Bridot, J. L.; Roux, S.; Ledoux, G.; Mercier, B.; Blum, L.; Perriat, P.; Tillement, O. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling. *Chem Mater* **2005**, *17* (7), 1673-1682.
27. Hirai, T.; Orikoshi, T. Preparation of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Yb,Er and Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Yb,Er infrared-to-visible conversion phosphor ultrafine particles using an emulsion liquid membrane system. *J Colloid Interf Sci* **2004**, *269* (1), 103-108.
28. Guo, H.; Dong, N.; Yin, M.; Zhang, W. P.; Lou, L. R.; Xia, S. D. Visible upconversion in rare earth ion-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals. *J Phys Chem B* **2004**, *108* (50), 19205-19209.

29. Nichkova, M.; Dosev, D.; Gee, S. J.; Hammock, B. D.; Kennedy, I. M. Microarray immunoassay for phenoxybenzoic acid using polymer encapsulated Eu : Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as fluorescent labels. *Anal Chem* **2005**, 77 (21), 6864-6873.
30. Goldys, E. M.; Drozdowicz-Tomsia, K.; Sun, J. J.; Dosev, D.; Kennedy, I. M.; Yatsunenko, S.; Godlewski, M. Optical characterization of Eu-doped and undoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by the hydrogen flame pyrolysis method. *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (45), 14498-14505.
31. Dhananjaya, N.; Nagabhushana, H.; Nagabhushana, B. M.; Rudraswamy, B.; Shivakumara, C.; Chakradhar, R. P. S. Spherical and rod-like Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors-Structural and luminescent properties. *B Mater Sci* **2012**, 35 (4), 519-527.
32. Macedo, A. G.; Ananias, D.; Andre, P. S.; Ferreira, R. A. S.; Kholkin, A. L.; Carlos, L. D.; Rocha, J. Functionalization of atomic force microscope tips by dielectrophoretic assembly of Gd(2)O(3): Eu(3+) nanorods. *Nanotechnology* **2008**, 19 (29).
33. Liu, G. X.; Hong, G. Y.; Sun, D. X. Coating Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu phosphors with silica by solid-state reaction at room temperature. *Powder Technol* **2004**, 145 (2), 149-153.
34. Macedo, A. G.; Martins, M. A.; Fernandes, S. E. M.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; Carlos, L. D.; Rocha, J. Luminescent SiO<sub>2</sub>-coated Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanorods/poly(styrene) nanocomposites by in situ polymerization. *Opt Mater* **2010**, 32 (12), 1622-1628.
35. Wang, Y.; Bai, X.; Liu, T.; Dong, B.; Xu, L.; Liu, Q.; Song, H. Solvothermal synthesis and luminescence properties of monodisperse Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> nanospheres. *J Solid State Chem* **2010**, 183 (12), 2779-2785.
36. Iler, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. **1979**.
37. Shaw, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 1992; p vi, 306 p.



38. Quemada, D.; Berli, C. Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Adv Colloid Interfac* **2002**, 98 (1), 51-85.
39. Everett, D. Basic principles of colloid chemistry. Royal Society of Chemistry: 1988.
40. Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science : principles and applications*. Academic Press: London ; New York, 1981; p xi, 386 p.
41. Mondragon, R.; Julia, J. E.; Barba, A.; Jarque, J. C. Characterization of silica-water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability. *Powder Technol* **2012**, 224, 138-146.
42. Chen, S. K.; Oye, G.; Sjoblom, J. Rheological properties of aqueous silica particle suspensions. *J Disper Sci Technol* **2005**, 26 (4), 495-501.
43. Chen, S.; Oye, G.; Sjoblom, J. Effect of pH and salt on rheological properties of Aerosil suspensions. *J Disper Sci Technol* **2007**, 28 (6), 845-853.
44. Amiri, A.; Oye, G.; Sjoblom, J. Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica. *Colloid Surface A* **2009**, 349 (1-3), 43-54.
45. Bergna, H. E.; Roberts, W. O. *Colloidal silica : fundamentals and applications*. CRC Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2006; p 912 p.
46. Shiga, T.; Fukumori, K.; Hirose, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T. Pulsed Nmr-Study of the Structure of Poly(Vinyl Alcohol)-Poly(Sodium Acrylate) Composite Hydrogel. *J Polym Sci Pol Phys* **1994**, 32 (1), 85-90.
47. Pérez-Rodríguez, M.; Prieto, G.; Rega, C.; Varela, L. M.; Sarmiento, F.; Mosquera, V. A comparative study of the determination of the critical micelle concentration by conductivity and dielectric constant measurements. *Langmuir* **1998**, 14 (16), 4422-4426.

48. Dominguez, A.; Fernandez, A.; Gonzalez, N.; Iglesias, E.; Montenegro, L. Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques. *J Chem Educ* **1997**, 74 (10), 1227.
49. Ross, S.; Olivier, J. A new method for the determination of critical micelle concentrations of un-ionized associations colloids in aqueous or in non-aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1959**, 63 (10), 1671-1674.
50. Alberti, G.; Amendola, V.; Pesavento, M.; Biesuz, R. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coordin Chem Rev* **2012**, 256 (1-2), 28-45.
51. Huang, C. H.; Chang, K. P.; Ou, H. D.; Chiang, Y. C.; Wang, C. F. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Micropor Mesopor Mat* **2011**, 141 (1-3), 102-109.
52. Pyrzynska, K.; Stafiej, A.; Biesaga, M. Sorption behavior of acidic herbicides on carbon nanotubes. *Microchim Acta* **2007**, 159 (3-4), 293-298.
53. Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J Colloid Interf Sci* **1974**, 47 (3), 755-765.
54. Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J Am Chem Soc* **1916**, 38 (11), 2221-2295.
55. Freundlich, H. Concerning adsorption in solutions. *Z Phys Chem-Stoch Ve* **1906**, 57 (4), 385-470.
56. Salvador, F.; Sánchez-Jiménez, C.; Sánchez-Montero, M.; Salvador, A. A review of the application of the BET equation to experimental data: the  $C$  parameter. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, 144, 379-386.
57. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interf Sci* **1968**, 26 (1), 62-69.
58. Dejardin, P. Determination of adsorption isotherms of macromolecules by the depletion method. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86 (14), 2800-2801.

59. Ali, S. I.; Heuts, J. P.; Hawket, B. S.; van Herk, A. M. Polymer encapsulated gibbsite nanoparticles: efficient preparation of anisotropic composite latex particles by RAFT-based starved feed emulsion polymerization. *Langmuir* **2009**, 25 (18), 10523-10533.
60. Schmid, A.; Armes, S. P.; Leite, C. A.; Galembeck, F. Efficient preparation of polystyrene/silica colloidal nanocomposite particles by emulsion polymerization using a glycerol-functionalized silica sol. *Langmuir* **2009**, 25 (4), 2486-2494.
61. Garcia-Murillo, A.; Le Luyer, C.; Dujardin, C.; Pedrini, C.; Mugnier, J. Elaboration and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by the sol-gel process. *Opt Mater* **2001**, 16 (1-2), 39-46.
62. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. CHAPTER 12 - COMPOUNDS CONTAINING BORON, SILICON, PHOSPHORUS, SULFUR, OR HALOGEN. In *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Third Edition)*, Academic Press: San Diego, 1990; pp 355-385.
63. Scherer, G.; Brinker, C. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press: San Diego* **1990**.
64. Carvalho, R. Encapsulation of SiO<sub>2</sub> coated Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Eu<sup>3+</sup> nanoparticles using PAA macroRAFT agents. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2010.
65. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A. M.; Martins, J.; Zhang, W.; Cruz-Pinto, J.; Trindade, T. Crystallization behaviour of new poly (tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO<sub>2</sub> fillers with distinct morphologies. *Composites Part B: Engineering* **2005**, 36 (1), 51-59.
66. Manual, Z. N. S. U. Malvern Instruments Ltd. *Manual Version IM* **2003**, 100, 1.23-1.26.
67. Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J Colloid Interf Sci* **2002**, 253 (1), 77-87.

68. Zhu, J.; Zhou, J.; Zhao, T.; Zhou, X.; Chen, D.; Yuan, W. Carbon nanofiber-supported palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Heck reaction. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 352 (1–2), 243-250.
69. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. One-pot synthesis of poly (methacrylic acid-co-poly (ethylene oxide) methyl ether methacrylate)-b-polystyrene amphiphilic block copolymers and their self-assemblies in water via RAFT-mediated radical emulsion polymerization. A kinetic study. *Macromolecules* **2011**, 44 (19), 7584-7593.
70. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. Toward a better understanding of the parameters that lead to the formation of nonspherical polystyrene particles via RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization. *Macromolecules* **2012**, 45 (10), 4075-4084.
71. Wen, D. S.; Ding, Y. L. Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications. *Int J Heat Fluid Fl* **2005**, 26 (6), 855-864.
72. Li, Y.; Zhou, J. e.; Tung, S.; Schneider, E.; Xi, S. A review on development of nanofluid preparation and characterization. *Powder Technol* **2009**, 196 (2), 89-101.
73. Fisher, M. L.; Colic, M.; Rao, M. P.; Lange, F. F. Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions. *J Am Ceram Soc* **2001**, 84 (4), 713-718.
74. Lee, J. H.; Hwang, K. S.; Jang, S. P.; Lee, B. H.; Kim, J. H.; Choi, S. O. U. S.; Choi, C. J. Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> low volume concentrations nanoparticles. *Int J Heat Mass Tran* **2008**, 51 (11-12), 2651-2656.
75. Shiga, T.; Fukumori, K.; Hirose, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T. Pulsed NMR study of the structure of poly (vinyl alcohol)-poly (sodium acrylate) composite hydrogel. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1994**, 32 (1), 85-90.

76. Lechevallier, S. v.; Hammer, P.; Caiut, J. M.; Mazeres, S.; Mauricot, R.; Verelst, M.; Dexpert, H.; Ribeiro, S. J.; Dexpert-Ghys, J. APTES-Modified RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> Luminescent Beads: Structure and Properties. *Langmuir* **2012**, 28 (8), 3962-3971.
77. Nguyen, D.; Zondanos, H. S.; Farrugia, J. M.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers. *Langmuir* **2008**, 24 (5), 2140-2150.
78. Haga, Y.; Inoue, S.; Sato, T.; Yosomiya, R. Photoconductivity Properties of Zinc-Oxide Encapsulated in Polymers. *Angew Makromol Chem* **1986**, 139, 49-61.
79. Bourgeat-Lami, E. Organic-inorganic nanostructured colloids. *J Nanosci Nanotechnol* **2002**, 2 (1), 1-24.
80. Pyun, J.; Matyjaszewski, K. Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/"living" radical polymerization. *Chem Mater* **2001**, 13 (10), 3436-3448.
81. Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M. Miniemulsion polymerization: Applications and new materials. *Macromol Symp* **2000**, 151, 549-555.
82. Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer. *J Polym Sci Pol Chem* **2000**, 38 (24), 4419-4430.
83. Haga, Y.; Watanabe, T.; Yosomiya, R. Encapsulating Polymerization of Titanium-Dioxide. *Angew Makromol Chem* **1991**, 189, 23-34.
84. Yang, Y.; Kong, X. Z.; Kan, C. Y.; Sun, C. G. Encapsulation of calcium carbonate by styrene polymerization. *Polym Advan Technol* **1999**, 10 (1-2), 54-59.
85. Viala, P.; Bourgeat-Lami, E.; Guyot, A.; Legrand, P.; Lefebvre, D. Pigment encapsulation by Emulsion Polymerisation, redispersible in water. *Macromol Symp* **2002**, 187, 651-661.

86. Moad, G.; Solomon, D. H. *The chemistry of free radical polymerization*. 1st ed.; Pergamon: Oxford, OX, U.K. ; Tarrytown, N.Y.. U.S.A., 1995; p xvi, 408 p.
87. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust J Chem* **2005**, *58* (6), 379-410.
88. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem Rev* **2001**, *101* (12), 3661-3688.
89. Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. Atom transfer radical polymerization. *Chem Rev* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
90. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chem Rev* **2001**, *101* (12), 3689-3745.
91. Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, B. Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Thang, S. H. Tailored polymers by free radical processes. *Macromol Symp* **1999**, *143*, 291-307.
92. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*. Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p xii, 920 p.
93. Jagur-Grodzinski, J. *Living and controlled polymerization : synthesis, characterization, and properties of the respective polymers and copolymers*. Nova Science Publishers: New York, 2006; p viii, 385 p.
94. Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne Roshan, T. A.; Moad, G.; Thang San, H. Synthesis of Defined Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. In *Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society: 2000; Vol. 768, pp 278-296.
95. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559-5562.

96. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Third Update. *Aust J Chem* **2012**, 65 (8), 985-1076.
97. Acar, M. H.; Matyjaszewski, K. Block copolymers by transformation of living anionic polymerization into controlled/'living' atom transfer radical polymerization. *Macromol Chem Phys* **1999**, 200 (5), 1094-1100.
98. Bivigou-Koumba, A. M.; Kristen, J.; Laschewsky, A.; Muller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. M. Synthesis of Symmetrical Triblock Copolymers of Styrene and N-isopropylacrylamide Using Bifunctional Bis(trithiocarbonate)s as RAFT Agents. *Macromol Chem Phys* **2009**, 210 (7), 565-578.
99. Quinn, J. F.; Chaplin, R. P.; Davis, T. P. Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *J Polym Sci Pol Chem* **2002**, 40 (17), 2956-2966.
100. Xu, J. T.; Tao, L.; Liu, J. Q.; Bulmus, V.; Davis, T. P. Synthesis of Functionalized and Biodegradable Hyperbranched Polymers from Novel AB(2) Macromonomers Prepared by RAFT Polymerization. *Macromolecules* **2009**, 42 (18), 6893-6901.
101. Bernard, J.; Lortie, F.; Fenet, B. Design of Heterocomplementary H-Bonding RAFT Agents - Towards the Generation of Supramolecular Star Polymers. *Macromol Rapid Comm* **2009**, 30 (2), 83-88.
102. Stenzel, M. H. Hairy Core-Shell Nanoparticles via RAFT: Where are the Opportunities and Where are the Problems and Challenges? *Macromol Rapid Comm* **2009**, 30 (19), 1603-1624.
103. Stenzel, M. H. RAFT polymerization: an avenue to functional polymeric micelles for drug delivery. *Chem Commun* **2008**, (30), 3486-3503.
104. Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT polymerization*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008; p xi, 543 p.

105. Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8458-8468.
106. Chen, M.; Moad, G.; Rizzardo, E. Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by a Radical-Induced Process. *J Polym Sci Pol Chem* **2009**, *47* (23), 6704-6714.
107. Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polym Int* **2000**, *49* (9), 993-1001.
108. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio compounds  $[S=C(Ph)S-R]$  in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules* **2003**, *36* (7), 2256-2272.
109. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio compounds  $(S=C(Z)S-R)$  in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group Z. *Macromolecules* **2003**, *36* (7), 2273-2283.
110. Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5321-5342.
111. O'Donnell, J. M. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in microemulsion. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (8), 3061-3076.
112. Monteiro, M. J. Nanoreactors for Polymerizations and Organic Reactions. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1159-1168.
113. Herk, A. v.; Landfester, K.; Bon, S. A. F. *Hybrid latex particles : preparation with (mini)emulsion polymerization*. Springer: Heidelberg ; New York, 2010; p xi, 287 p.



114. Cunningham, M. F. Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. *Prog Polym Sci* **2008**, 33 (4), 365-398.
115. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly. *Macromolecules* **2005**, 38 (6), 2191-2204.
116. V.I. Eliseeva; S.S. Ivanchev; S.I. Kuchanov; Lebedev, A. V. *Emulsion polymerization and its application in industry*. New York: Consultants Bureau: 1981.
117. J. Barton; Capek, I. *Radical polymerization in disperse systems*. New York: Ellis Horwood: 1994.
118. Blackley, D. C. *Emulsion polymerization. Theory and practice*. London: Applied Science Publishers: 1975; p ix, 566 p.
119. Boverly, F. A.; Kolthoff, I. M.; Medalia, A. I.; Meehan, E. J. *Emulsion polymerization*. New York: Interscience Publishers: 1965.
120. Gilbert, R. G. *Emulsion polymerization: a mechanistic approach*. London: Academic Press: 1995.
121. Fitch, R. M. *Polymer colloids: a comprehensive introduction*. London: Academic Press: 1997.
122. Boverly FA; Kolthoff IM; Medalia AI; Meehan EJ. *Emulsion Polymerization*. New York: Interscience Publishers, : 1965.
123. McLeary, J. B.; Klumperman, B. RAFT mediated polymerisation in heterogeneous media. *Soft Matter* **2006**, 2 (1), 45-53.
124. Wang, X.; Luo, Y.; Li, B.; Zhu, S. Ab Initio Batch Emulsion RAFT Polymerization of Styrene Mediated by Poly(acrylic acid-b-styrene) Trithiocarbonate. *Macromolecules* **2009**, 42 (17), 6414-6421.

125. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Prog Polym Sci* **2001**, *26* (10), 2083-2134.
126. Monteiro, M.; Charleux, B. *In Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Blackwell Publishing Ltd.: Oxford, 2005.
127. Save, M.; Guilleaneuf, Y.; Gilbert, R. G. Controlled radical polymerization in aqueous dispersed media. *Aust J Chem* **2006**, *59* (10), 693-711.
128. Zetterlund, P. B.; Kagawa, Y.; Okubo, M. Controlled/living radical polymerization in dispersed systems. *Chem Rev* **2008**, *108* (9), 3747-3794.
129. Charleux, B.; Nicolas, J. Water-soluble SG1-based alkoxyamines: A breakthrough in controlled/living free-radical polymerization in aqueous dispersed media. *Polymer* **2007**, *48* (20), 5813-5833.
130. Charleux, B.; D'Agosto, F.; Delaittre, G. Preparation of Hybrid Latex Particles and Core-Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media. *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini) Emulsion Polymerization* **2010**, *233*, 125-183.
131. Monteiro, M. J.; Hodgson, M.; De Brouwer, H. The influence of RAFT on the rates and molecular weight distributions of styrene in seeded emulsion polymerizations. *J Polym Sci Pol Chem* **2000**, *38* (21), 3864-3874.
132. Prescott, S. W.; Ballard, M. J.; Rizzardo, E.; Gilbert, R. G. RAFT in emulsion polymerization: What makes it different? *Aust J Chem* **2002**, *55* (6-7), 415-424.
133. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawket, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. Effective ab initio emulsion polymerization under RAFT control. *Macromolecules* **2002**, *35* (25), 9243-9245.
134. Ali, S. I.; Heuts, J. P. A.; Hawket, B. S.; van Herk, A. M. Polymer Encapsulated Gibbsite Nanoparticles: Efficient Preparation of Anisotropic Composite Latex Particles by

RAFT-Based Starved Feed Emulsion Polymerization. *Langmuir* **2009**, 25 (18), 10523-10533.

135. Chern, C.-S. *Principles and applications of emulsion polymerization*. Wiley. com: 2008.

## Anexos

### A - Curvas de Calibração

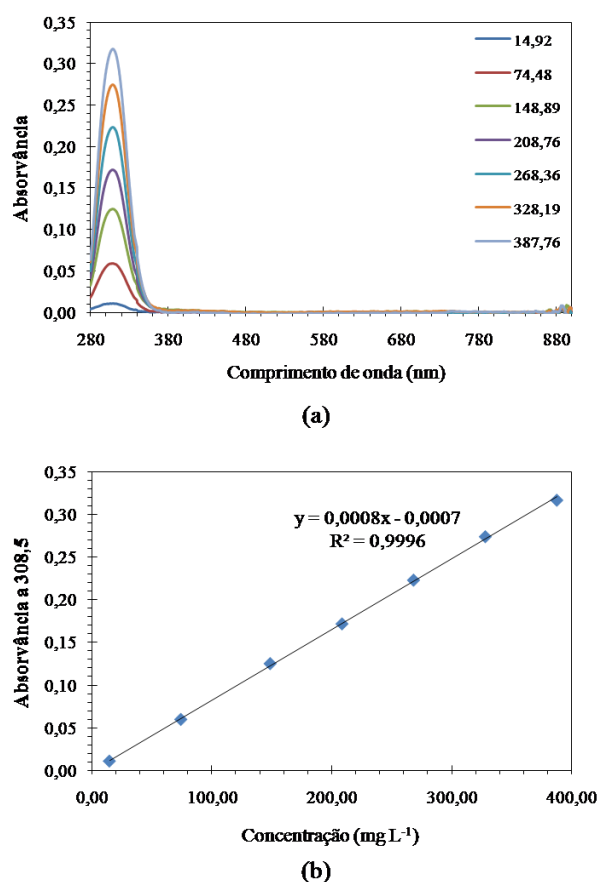
Os resultados relativos à preparação das amostras de agente RAFT macromolecular a diferentes concentrações utilizadas nas curvas de calibração, bem como os espectros de absorção obtidos e curvas de calibração relativas a todos os estudos de adsorção realizados são ilustrados neste Anexo A – Curvas de Calibração. Os dados ilustrados são referentes aos dois procedimentos experimentais utilizados.

#### Procedimento experimental 1

**Tabela A. 1:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 7 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0008	3,9962	11,7512	0,00811
2	1,9861	2,0094	58,6733	0,04754
3	4,4594	1,7960	118,0279	0,08636
4	5,2110	1,4895	165,5435	0,11893
5	7,1740	1,5864	212,8269	0,15324
6	8,2501	1,4927	259,8344	0,18396
7	0,0999	10,8265	306,7668	0,21803

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 33541,8 mg L<sup>-1</sup>.

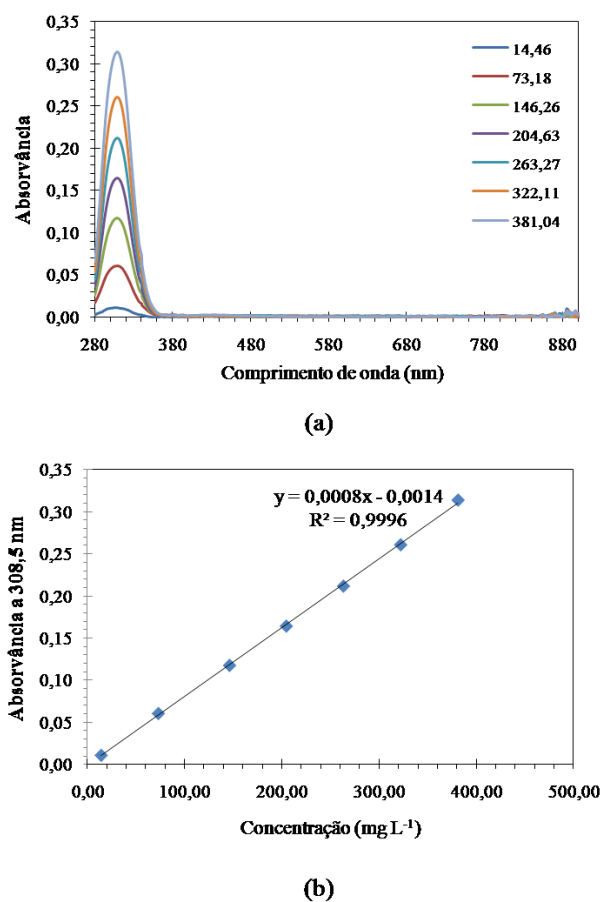


**Figura A. 1:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 7; (b) curva de calibração obtida a pH 7 (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ )

**Tabela A. 2:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 5,5 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0018	3,9956	12,9370	0,01052
2	2,0022	2,0028	64,5344	0,04365
3	4,5020	1,8005	129,0798	0,09579
4	5,2785	1,5104	180,6797	0,13485
5	7,1973	1,6047	232,3378	0,17228
6	8,2894	1,5131	284,0735	0,21334
7	0,1098	10,8272	335,8313	0,25137

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 33440,4 mg L<sup>-1</sup>.



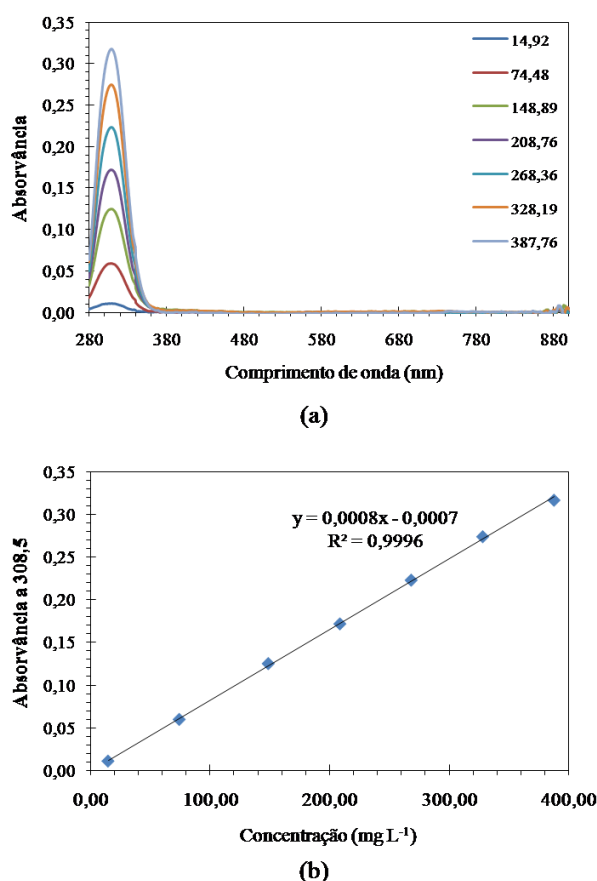
**Figura A. 2:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 5,5; (b) curva de calibração obtida a pH 5,5 (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$ ).

## Procedimento experimental 2

**Tabela A. 3:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 7 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0018	3,9956	14,9211	0,01071
2	2,0022	2,0028	74,4784	0,05964
3	4,5020	1,8005	148,8938	0,12521
4	5,2785	1,5104	208,7627	0,17186
5	7,1973	1,6047	268,3640	0,22325
6	8,2894	1,5131	328,1927	0,27425
7	0,1098	10,8272	387,7564	0,31709

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 386672,2 mg L<sup>-1</sup>.

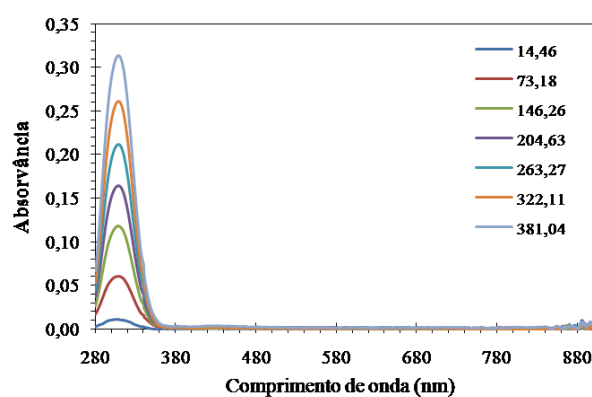


**Figura A. 3:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 7 e 1 hora de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 7 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

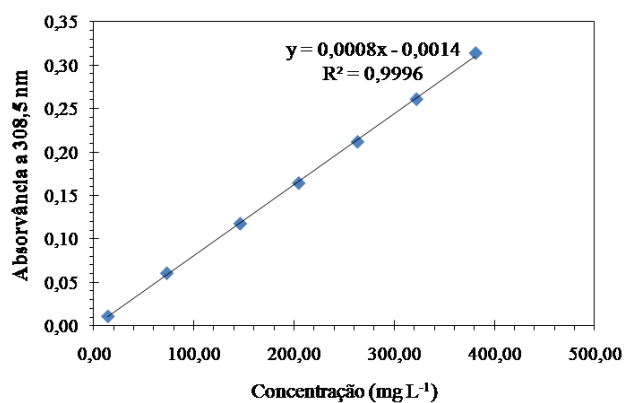
**Tabela A. 4:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 7 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{C}_{\text{MR}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	0,9958	4,0424	14,4648	0,01093
2	2,0028	2,0002	73,1827	0,06056
3	4,5052	1,7988	146,2597	0,11759
4	5,2583	1,5083	204,6271	0,16425
5	7,1997	1,6115	263,2689	0,2117
6	8,2552	1,5134	322,1112	0,26076
7	0,1026	10,8259	381,0401	0,31376

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40571,2  $\text{mg L}^{-1}$ .



(a)



(b)

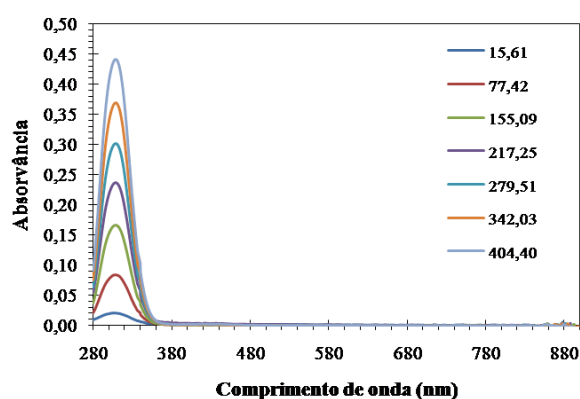
**Figura A. 4:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 7 e 15 horas de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 7 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).



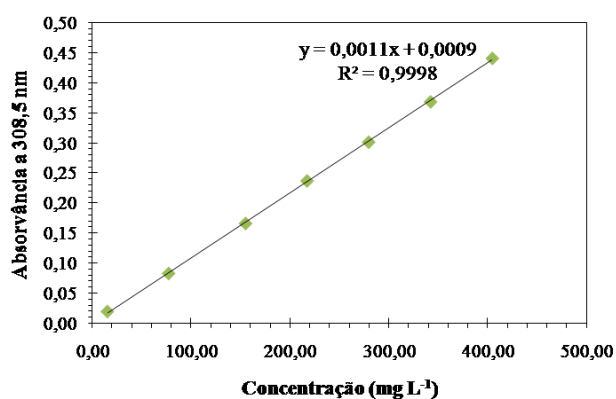
**Tabela A. 5:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 5,5 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0279	4,0718	15,6053	0,02016
2	2,0030	2,0098	77,42107	0,08339
3	4,5011	1,8050	155,093	0,16652
4	5,2597	1,5088	217,2536	0,23719
5	7,2042	1,6138	279,5143	0,30169
6	8,2561	1,5089	342,0322	0,36855
7	0,1085	10,8203	404,4044	0,44078

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40717,7 mg L<sup>-1</sup>.



(a)



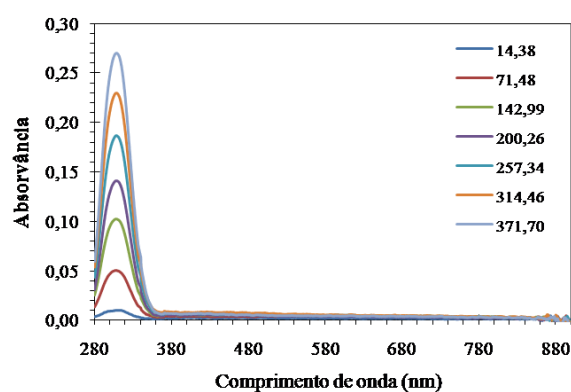
(b)

**Figura A. 5:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 5,5 e 1 hora de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 5,5 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

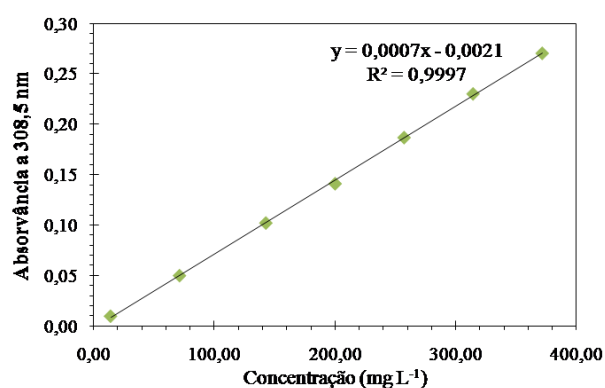
**Tabela A. 6:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 5,5 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$ ).

Amostra	Solução MR (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0219	4,0571	14,3823	0,00997
2	2,0131	2,0141	71,4812	0,05016
3	4,5043	1,8052	142,9876	0,10228
4	5,2636	1,5016	200,2645	0,14119
5	7,2089	1,6023	257,3445	0,18688
6	8,2579	1,5062	314,4627	0,23019
7	0,1019	10,8307	371,7023	0,2704

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 39864,2 mg L<sup>-1</sup>.



(a)



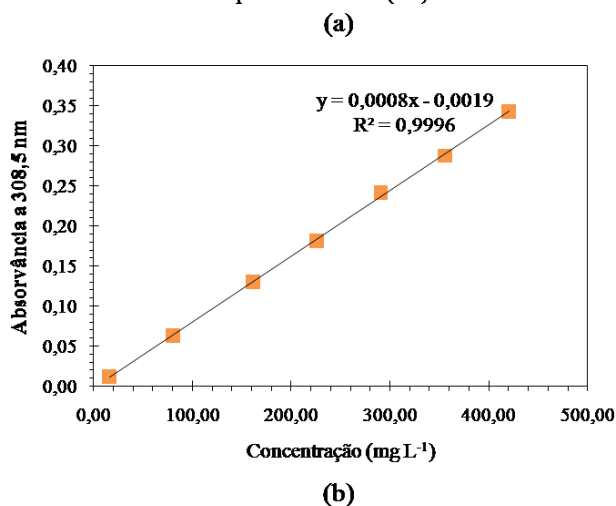
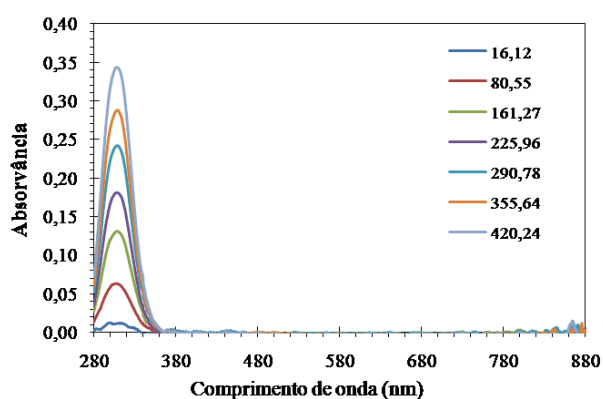
(b)

**Figura A. 6:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 5,5 e 15 horas de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 5,5 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$ ).

**Tabela A. 7:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 3,5 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0060	4,0209	16,1197	0,01199
2	2,0140	2,0187	80,5478	0,06338
3	4,5020	1,8069	161,2705	0,13049
4	5,2520	1,5082	225,9607	0,18166
5	7,2055	1,6098	290,7835	0,24153
6	8,2601	1,5038	355,6448	0,28795
7	0,1146	10,8289	420,2425	0,34323

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40113,4 mg L<sup>-1</sup>.

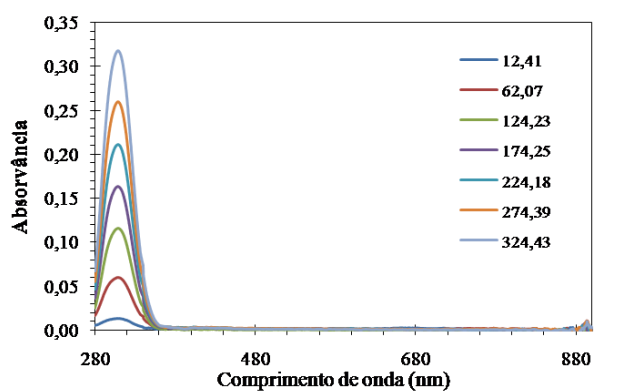


**Figura A. 7:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 3,5 e 15 horas de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 3,5 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$ ).

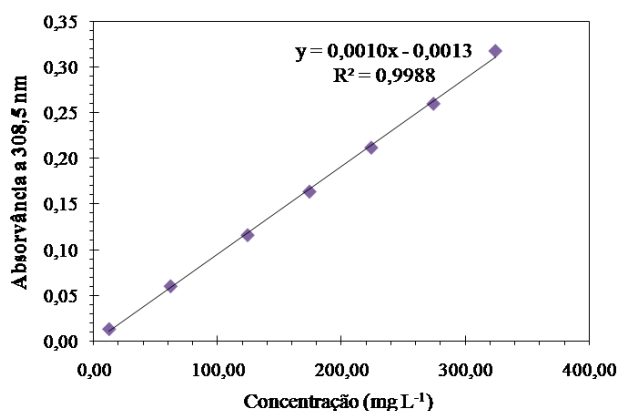
**Tabela A. 8:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 5,5 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{C}_{\text{MR}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0046	4,0185	12,4147	0,01335
2	2,0147	2,0175	62,0740	0,06013
3	4,5093	1,8166	124,2266	0,11601
4	5,2528	1,5062	174,2504	0,16350
5	7,2053	1,6158	224,1763	0,21158
6	8,2568	1,5085	274,3866	0,25958
7	0,1060	10,8235	324,4275	0,31725

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de  $40175,3 \text{ mg L}^{-1}$ .



(a)



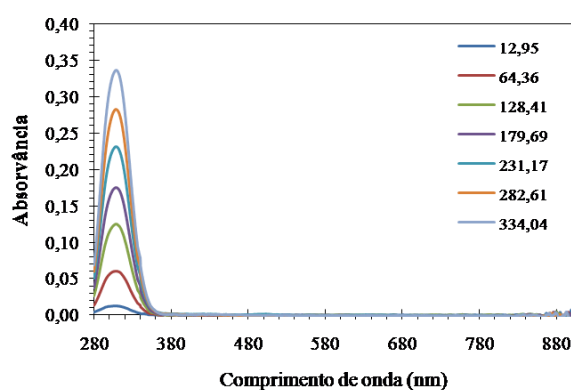
(b)

**Figura A. 8:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 5,5 e 1 hora de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 5,5 e 1 hora de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$ ).

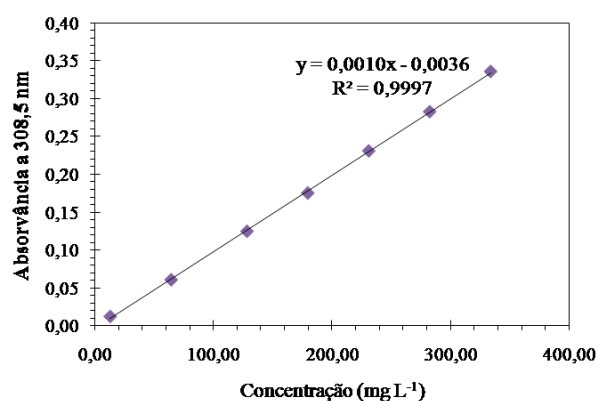
**Tabela A. 9:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 5,5 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$ ).

Amostra	Solução MR (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0172	4,0372	12,9517	0,01229
2	2,0115	2,0024	64,3555	0,06069
3	4,5089	1,8015	128,4116	0,12470
4	5,2575	1,5073	179,6945	0,17513
5	7,2036	1,6050	231,1705	0,23079
6	8,2555	1,5052	282,6112	0,28253
7	0,1092	10,8262	334,0444	0,33559

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 38894,8 mg L<sup>-1</sup>.



(a)



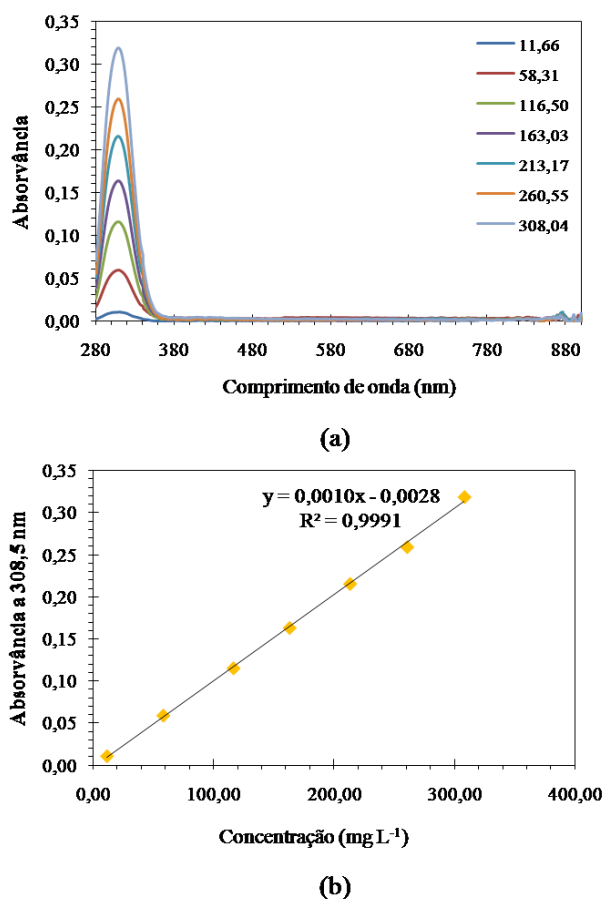
(b)

**Figura A. 9:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 5,5 e 15 horas de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 5,5 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$ ).

**Tabela A. 10:** Dados relativos à preparação das amostras da curva de calibração a pH 7 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção SiO<sub>2</sub>/MR).

Amostra	Solução MR (g)	H <sub>2</sub> O (g)	C <sub>MR</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância a 308,5 nm (nm)
1	1,0009	4,0030	11,6638	0,01038
2	2,0055	2,0015	58,3113	0,05875
3	4,5067	1,8006	116,4995	0,11511
4	5,2530	1,6168	163,0265	0,16314
5	7,2032	1,6028	213,1691	0,21559
6	8,2542	1,5073	260,5463	0,25943
7	0,1006	10,8236	308,0444	0,31901

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 39648,9 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura A. 10:** (a) Espectros de absorção correspondentes às várias concentrações de agente RAFT macromolecular a pH 7 e 15 horas de contacto; (b) curva de calibração obtida a pH 7 e 15 horas de contacto (referentes aos estudos de adsorção SiO<sub>2</sub>/MR)..

## B – Estudos de Adsorção

Os resultados relativos aos estudos de adsorção, bem como os espectros de absorção obtidos respetivos ao MR livre referentes às amostras de agente RAFT macromolecular a diferentes concentrações apresentam-se neste Anexo B – Estudos de Adsorção. Os dados ilustrados são referentes aos dois procedimentos experimentais utilizados.

### Procedimento Experimental 1

**Tabela A. 11:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$  a pH 7 e 1 hora de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra- pura(g)	Dispersão nanofibras ** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1028	1,9148	1,9786	0,12141	839,7	707,4	26,8
2	0,2040	1,8032	2,0075	0,14011	1660,0	1390,8	54,0
3	0,3002	1,7004	1,9972	0,13915	2455,1	2155,4	60,2
4	0,4112	1,5948	2,0074	0,14022	3352,8	2951,7	80,4
5	0,5103	1,500	1,9992	0,13882	4168,2	3717,3	90,5
6	0,7587	1,2497	2,0303	0,08267	6164,8	5444,6	143,2
7	1,0040	1,0022	2,0150	0,07091	8210,1	6891,8	262,4
8	1,5068	0,5093	2,0437	0,10021	12253,7	11532,3	142,3
9	2,0114	0,0000	2,0155	0,11247	16560,6	16025,0	105,8

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 33541,8 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 9995,3 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela A. 12:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$  a pH 5,5 e 1 hora de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1023	1,9102	2,021	0,11467	825,4	644,3	37,1
2	0,2003	1,8068	2,0351	0,13806	1613,9	1281,6	67,7
3	0,3104	1,7028	2,0323	0,13377	2501,2	1946,0	113,2
4	0,4090	1,6054	2,0482	0,15538	3284,4	3103,9	36,6
5	0,5086	1,5107	2,0482	0,15575	4082,5	3970,8	22,7
6	0,7528	1,2550	2,0308	0,06874	6098,1	4510,4	322,2
7	1,0187	1,0152	2,0120	0,07667	8254,4	7589,6	136,1
8	1,5073	0,5124	2,0020	0,09489	12336,8	11365,7	197,8
9	2,0406	0,0000	2,0161	0,12036	16627,6	16548,8	16,0

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 33440,4 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10026,8 mg L<sup>-1</sup>.



**Dados relativos ao procedimento experimental 2****Tabela A. 13:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$  a pH 7 e 1 hora de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra- pura(g)	Dispersão nanofibras ** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1034	1,9079	1,7387	0,18859	1032,1	-***	-***
2	0,2013	1,8072	2,0092	0,20593	1877,6	1730,5	33,5
3	0,3106	1,7052	2,0223	0,18662	2885,3	2468,3	87,9
4	0,4138	1,6007	2,0032	0,18592	3867,2	3392,3	99,9
5	0,5113	1,5138	2,0003	0,18011	4773,5	4154,0	130,8
6	0,7604	1,2584	2,0302	0,11144	7074,2	6459,1	130,2
7	1,0053	1,0124	2,0118	0,10339	9419,6	8816,4	126,2
8	1,5049	0,5078	2,0060	0,12382	14205,7	13514,3	144,9
9	2,0006	0,0000	2,0013	0,15908	19055,0	18532,3	109,1

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 38667,2 mg L<sup>-1</sup>.\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 9595,0mg L<sup>-1</sup>.

\*\*\* Valor rejeitado.

**Tabela A. 14:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$  a pH 7 e 15 horas de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1114	1,9008	2,0061	0,17736	1087,5	870,6	43,6
2	0,2040	1,8056	2,0121	0,19286	1991,5	1667,6	65,0
3	0,3025	1,7055	2,0144	0,18386	2955,5	2463,4	98,5
4	0,4124	1,6084	2,0003	0,18584	4034,7	3424,5	122,9
5	0,5200	1,4979	2,0113	0,18866	5082,6	4360,7	144,7
6	0,7567	1,2563	1,9958	0,10135	7451,2	6327,9	225,2
7	1,0079	1,0118	2,0012	0,10199	9919,1	8641,4	255,6
8	1,5430	0,5021	2,0641	0,11815	14933,3	13262,7	329,5
9	2,0111	0,0000	2,0484	0,15765	19796,8	18160,2	319,8

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40571,2 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 9994,5 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela A. 15:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$  a pH 5,5 e 1 hora de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1065	1,9086	2,0290	0,2035	1036,6	752,9	56,2
2	0,2012	1,8008	2,0228	0,2530	1969,6	1629,3	67,3
3	0,3111	1,7095	2,0130	0,3058***	3041,9	-	-
4	0,4023	1,6016	2,0094	0,1926	3957,2	2669,8	255,0
5	0,5129	1,5084	2,0110	0,2032	5026,6	3506,9	301,9
6	0,7521	1,2540	2,0133	0,1134	7412,3	4931,6	489,5
7	1,0071	1,0065	2,0040	0,1111	9954,7	7077,8	568,6
8	1,5127	0,508	2,0236	0,1185	14927,0	10153,0	936,0
9	2,0193	0,000	2,0298	0,2276***	20002,1	-	-

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40717,7mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10094,2 mg L<sup>-1</sup>.

\*\*\* Valores rejeitados.

**Tabela A. 16:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$  a pH 5,5 e 15 horas de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1001	1,9123	2,0277	0,10307	955,4	578,6	77,6
2	0,2004	1,8045	2,0183	0,10467	1922,5	1015,6	186,6
3	0,3043	1,7023	2,0158	0,09434	2922,7	1446,9	303,7
4	0,4001	1,6026	2,0104	0,0976	3855,4	2041,7	373,0
5	0,5066	1,5115	2,0053	0,09813	4873,9	2564,8	476,9
6	0,7560	1,2704	2,0354	0,05937	7221,6	3989,2	662,4
7	0,9435	1,0036	2,0320	0,04887	9219,1	4743,7	898,1
8	1,4492	0,5193	2,0299	0,06541	14160,6	7514,3	1335,1
9	1,9372	0,0000	2,0302	0,09733	19171,9	12090,0	1404,4

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 398642,2 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 9715,0mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela A. 17:** Dados relativos aos estudos de adsorção de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH/MR}$  a pH 3,5 e 15 horas de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1022	1,9033	2,0226	0,17071	984,7	920,7	12,1
2	0,2012	1,8092	2,0244	0,13181	1937,1	1158,6	146,7
3	0,3058	1,7002	2,018	0,12559	2955,0	1738,6	229,1
4	0,4084	1,6012	2,0116	-	3953,1	-	-
5	0,5052	1,5031	2,0074	-	4901,4	-	-
6	0,7551	1,2512	2,0168	-	7330,2	-	-
7	1,0152	1,0035	2,0110	-	9863,5	-	-
8	1,5054	0,5007	2,0188	-	14714,4	-	-
9	2,0066	0,0000	2,0202	-	19700,5	-	-

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40113,4 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10614,4 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela A. 18:** Dados relativos aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$  a pH 5,5 e 1 hora de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1083	1,9099	2,0373	0,17093	1037,7	709,7	64,9
2	0,2038	1,8109	2,0335	0,16897	1958,1	1242,7	141,5
3	0,3035	1,7093	2,028	0,11601***	2924,1	-	-
4	0,4201	1,6059	2,0275	0,15651	4039,3	2434,0	318,2
5	0,5097	1,5054	2,0211	0,17338	4926,2	3360,6	309,7
6	0,7525	1,2530	2,0278	0,09175	7295,3	4597,6	530,3
7	1,0375	1,0141	2,0232	0,08307	9981,8	6584,5	674,5
8	1,5232	0,5115	2,0238	0,10578	14783,9	10081,8	925,1
9	2,0133	0,0000	2,0194	0,13835	19762,6	14663,5	994,1

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 40175,3 mg L<sup>-1</sup>.\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10096,6 mg L<sup>-1</sup>.

\*\*\* Valor rejeitado.

**Tabela A. 19:** Dados relativos aos estudos de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$  a pH 5,5 e 15 horas de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1078	1,9080	2,0299	0,19599	1003,5	778,4	46,0
2	0,2040	1,8035	2,0286	0,20578	1905,2	1433,2	96,2
3	0,3013	1,7033	2,0197	0,18082	2824,7	1974,9	173,4
4	0,4022	1,6015	2,0098	0,16681	3784,4	2499,6	262,4
5	0,5026	1,5010	2,0090	0,16265	4734,6	3115,6	330,4
6	0,7660	1,2516	2,0244	0,08499	7180,8	4282,4	589,9
7	1,0053	1,0196	2,0333	0,08322	9407,3	5924,9	706,9
8	1,5521	0,5097	2,0370	0,11965	14451,4	9892,2	928,5
9	2,0194	0,000	2,0860	0,13003	18855,7	13041,4	1153,0

\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 38894,8 mg L<sup>-1</sup>.\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10115,3 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela A. 20:** Dados relativos aos estudos de adsorção SiO<sub>2</sub>/MR a pH 5,5 e 15 horas de contacto.

Amostra	Solução MR* (g)	H <sub>2</sub> O ultra-pura(g)	Dispersão nanofibras ** (g)	Absorvância a 308,5 nm (nm)	C <sub>MR</sub> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
1	0,1001	1,9125	2,0202	0,16123	952,1	638,6	64,0
2	0,2003	1,8010	2,0167	0,19109	1914,1	1321,9	121,4
3	0,3075	1,7116	2,0155	0,19200	2929,3	2094,1	171,0
4	0,4015	1,6104	2,0083	0,18611	3842,0	2765,8	219,4
5	0,5028	1,5138	2,0258	0,16217***	4789,5	-	-
6	0,7560	1,2591	2,0232	0,10569	7226,2	5519,6	345,8
7	1,0051	1,0030	2,0224	0,09868	9649,0	7418,2	450,8
8	1,5095	0,5092	2,0251	0,12396	14513,0	11104,3	689,4
9	2,0471	0,0000	2,0299	0,14860	19619,2	14976,4	948,0

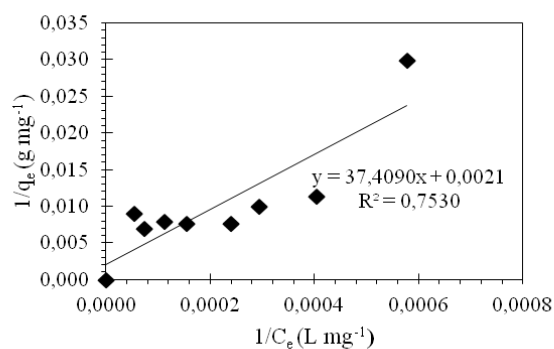
\* Concentração inicial de solução agente RAFT macromolecular de 39648,9 mg L<sup>-1</sup>.

\*\* Concentração inicial de dispersão de nanofibras de 10028,7 mg L<sup>-1</sup>.

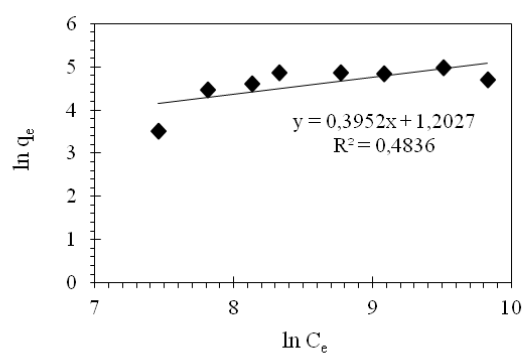
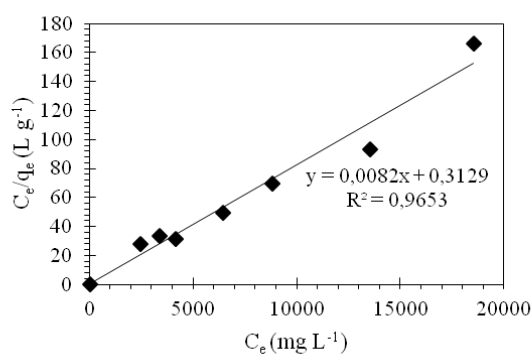
\*\*\* Valor rejeitado.

### C – Modelação das isotérmicas de adsorção

Os resultados relativos às linearizações utilizando as equações de Langmuir 1, Langmuir 2 e Freundlich são ilustrados neste Anexo C- Modelação das isotérmicas de adsorção.

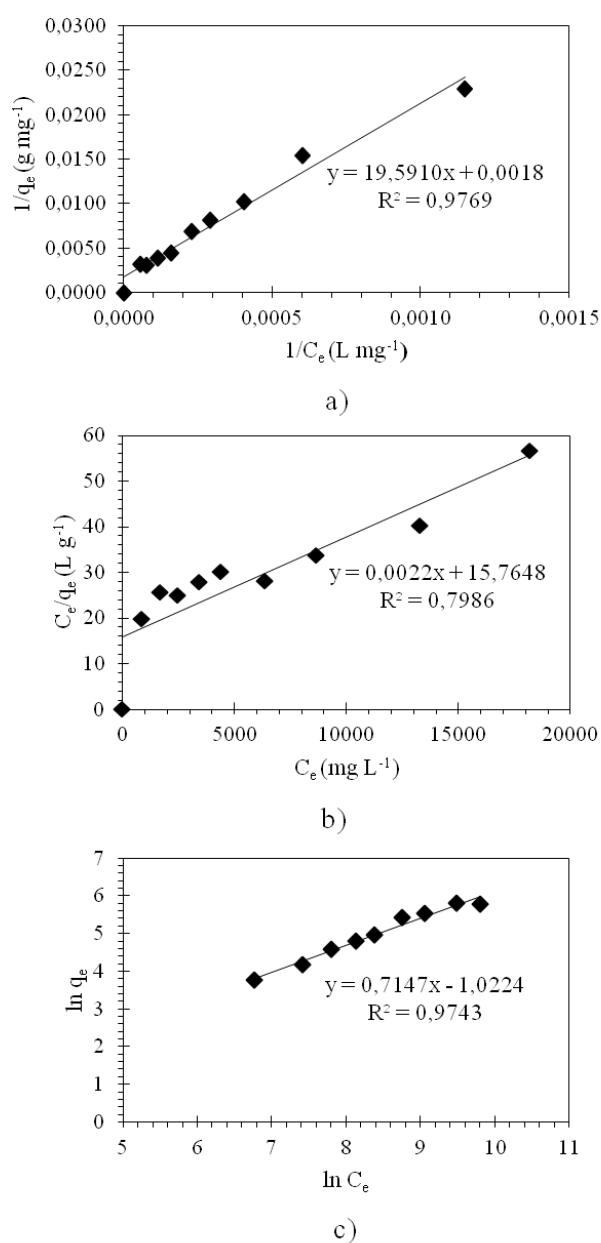


a)



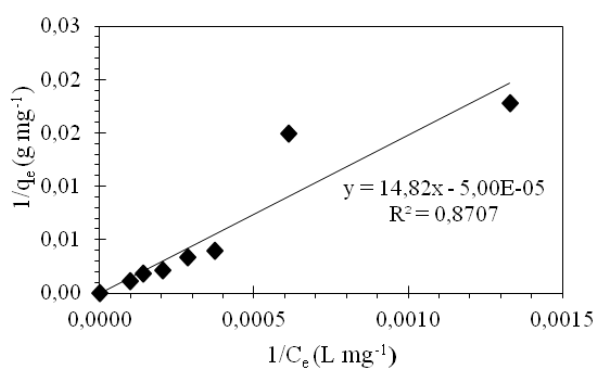
c)

**Figura A. 11:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção  $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH/MR$  a pH 7 e 1 hora.

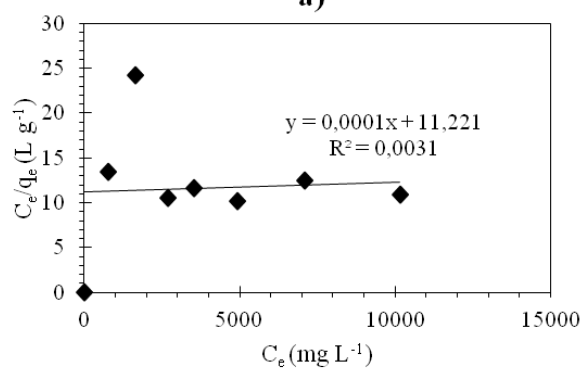


**Figura A. 12:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}/\text{MR}$  a pH 7 e 15 horas.

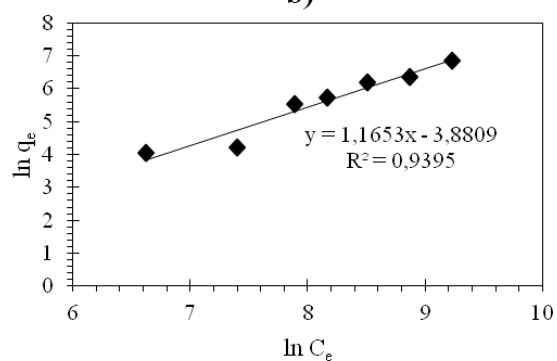




a)

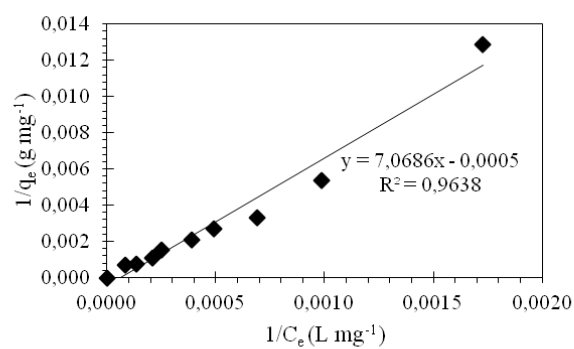


b)

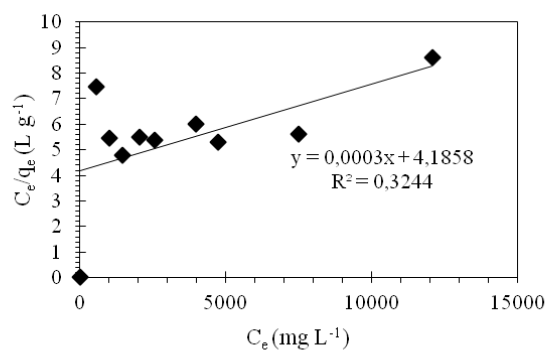


c)

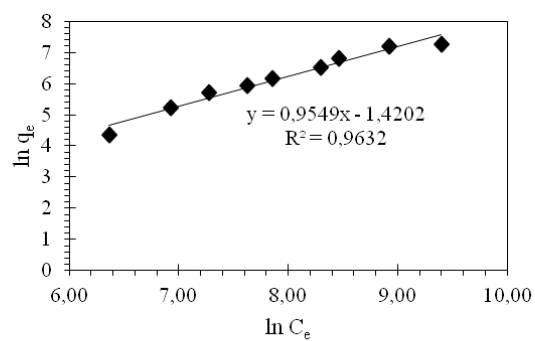
**Figura A. 13:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção  $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH/MR$  a pH 5,5 e 1 hora.



a)

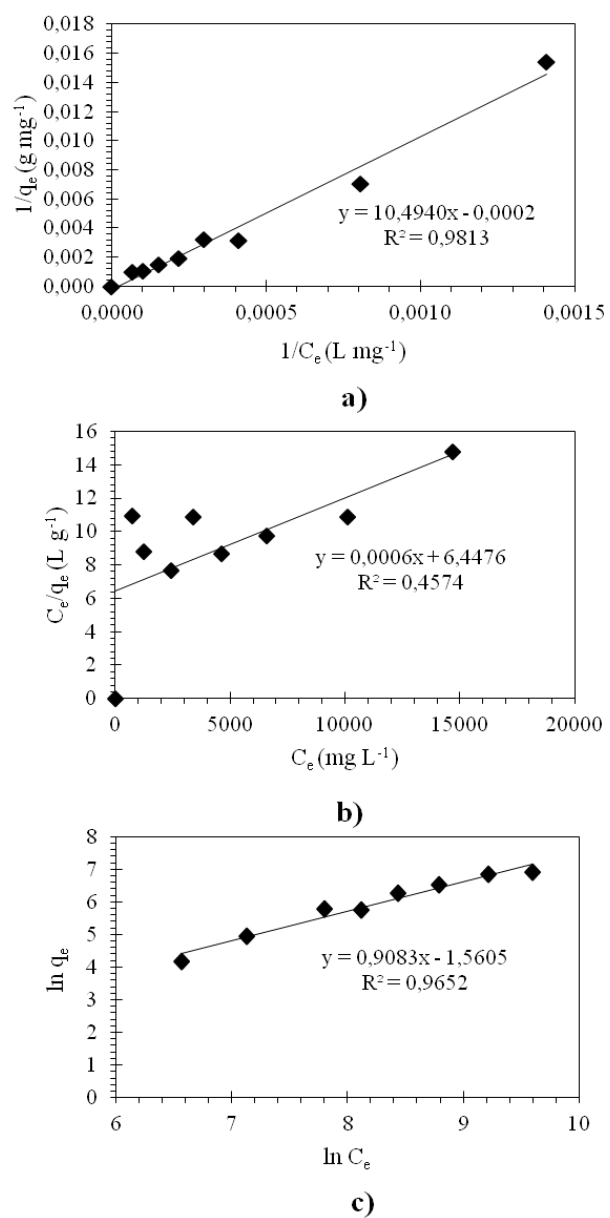


b)

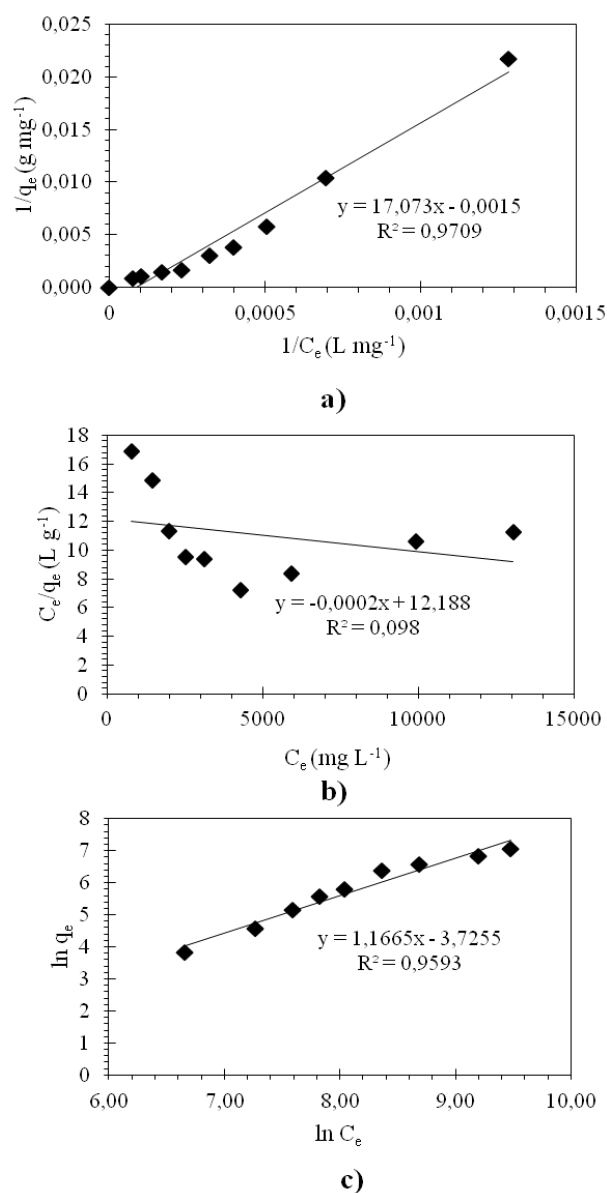


c)

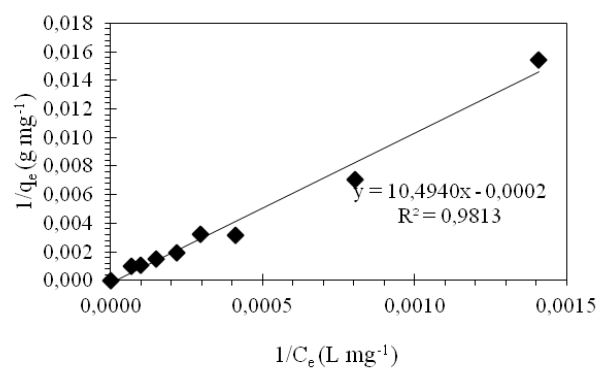
**Figura A. 14:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção  $Gd_2O_3:Eu^{3+}@SiOH/MR$  a pH 5,5 e 15 horas.



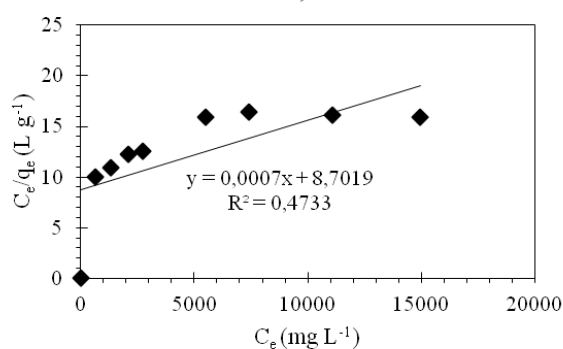
**Figura A. 15:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$  a pH 5,5 e 1 hora.



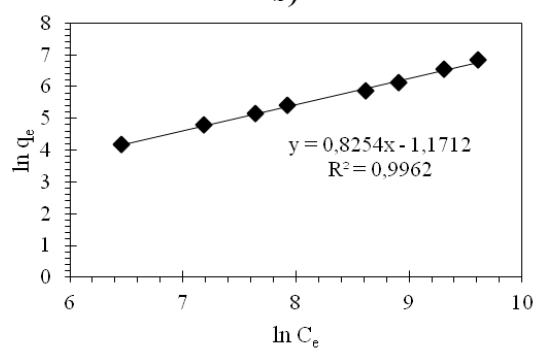
**Figura A. 16:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{MR}$  a pH 5,5 e 15 horas.



a)



b)

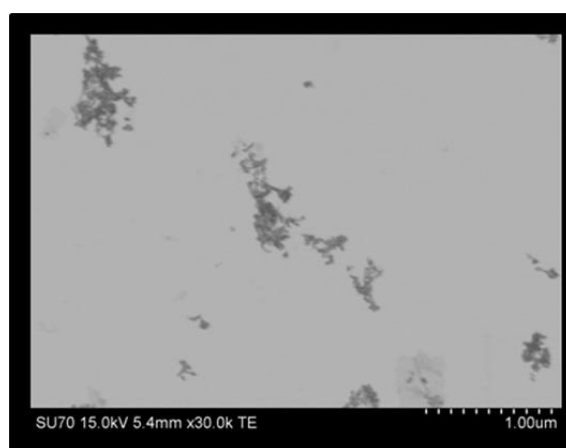


c)

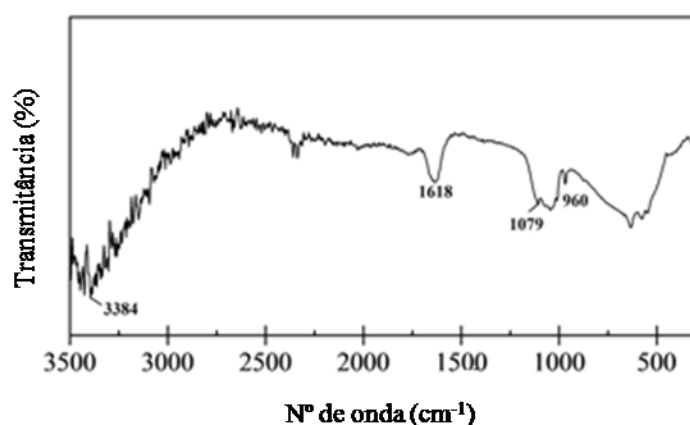
**Figura A. 17:** Linearizações obtidas relativas às equações de Langmuir 1 (a), Langmuir 2 (b) e Freundlich (c) para o estudo de adsorção SiO<sub>2</sub>/MR a pH 7 e 15 horas.

## D – Espectro de FTIR e imagem de STEM obtidas para as nanofibras $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ a pH 3,5

Os dados relativos ao espectro FTIR e imagem de STEM relativas às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 3,5 apresentam-se neste Anexo D e permitem confirmar a integridade destas NPs a este pH.



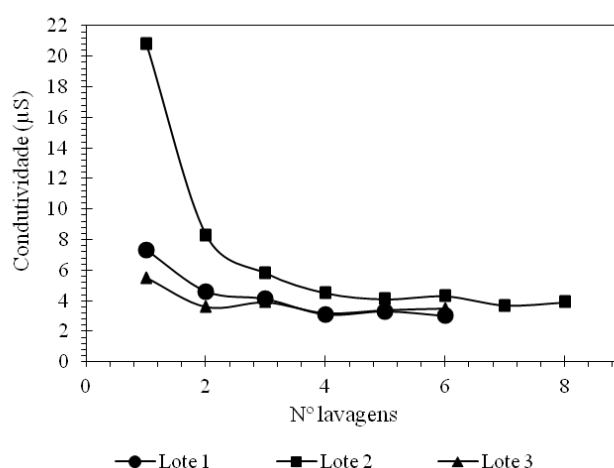
**Figura A. 18:** Imagem de STEM em modo TEM respectiva às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 3,5.



**Figura A. 19:** Espectro de FTIR obtido para as nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  a pH 3,5.

## E – Dados relativos às lavagens das nanofibras

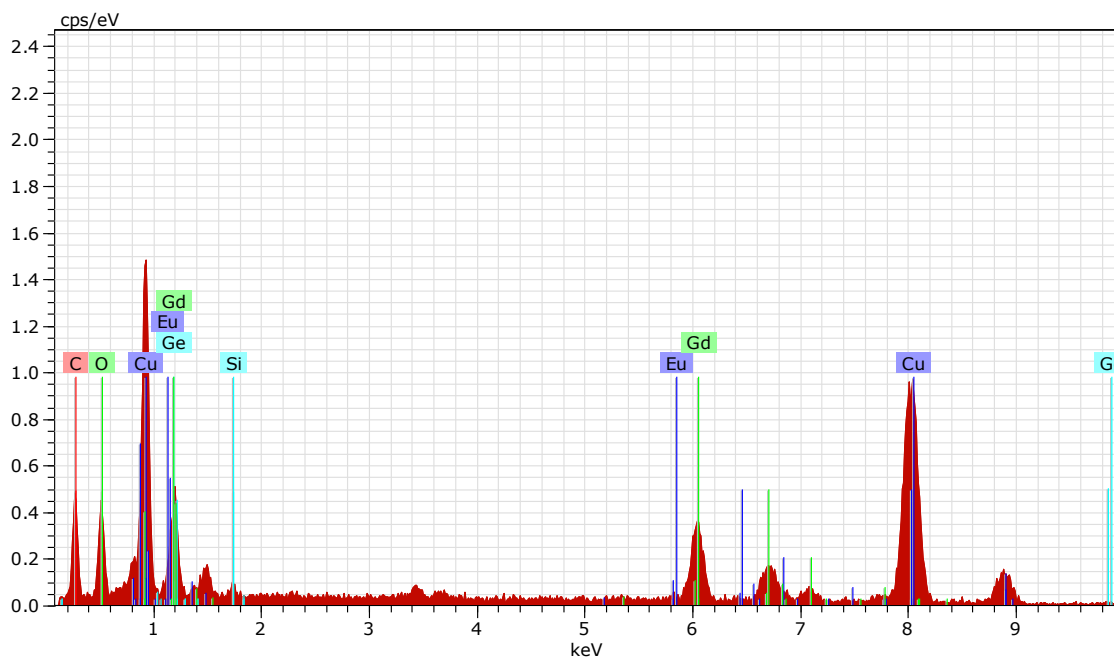
Os dados relativos à condutividade ao longo do número de lavagens de vários lotes de nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  encontram-se neste Anexo E – Dados relativos às lavagens das nanofibras. A condutividade destes sobrenadantes bem como de todos os restantes respetivos às nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  utilizadas ao longo deste trabalho foram efetuados com um condutivímetro Model RL105 (Russel).



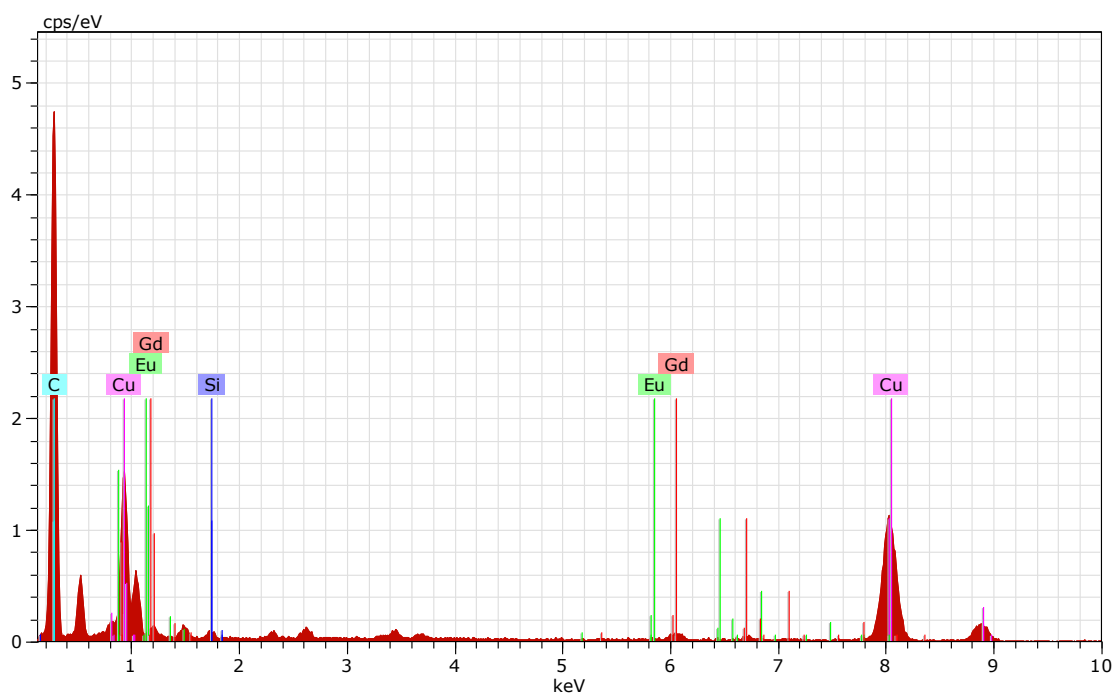
**Figura A. 20:** Condutividade em função do número de lavagens de vários lotes de nanofibras  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ .

## F – Dados de EDS

Os dados de espectroscopia de dispersão de energia em raios-X relativos à polimerizações dos monómero MMA:BA a pH 7 ( 2) bem como das nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  encontram-se neste Anexo F –Dados de EDS.



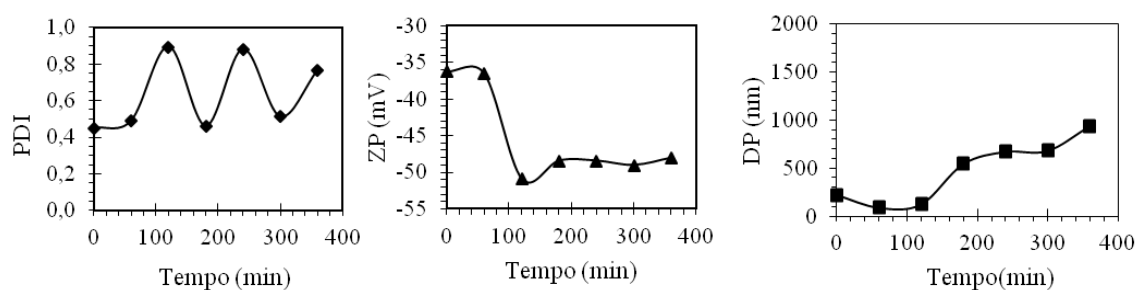
**Figura A. 21:** Espectro de EDS confirmando a presença de sílcio nas nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$ .



**Figura A. 22:** Espectro de EDS confirmando a presença de nanofibras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiOH}$  no látex obtido referente à polimerização dos monómeros MMA:BA a pH 7 (2).



**Anexo G - Tamanho médio das partículas, o potencial zeta e a polidispersibilidade ao longo da polimerização do monômero BA e valores finais obtidos para estes parâmetros.**



**Figura A. 23:** Índice de polidispersibilidade (PDI), potencial zeta (ZP) e tamanho médio das partículas (DP) ao longo do tempo referentes à polimerização de MMA:BA a pH 5,5.

**Tabela A. 21:** Valores respectivos ao tamanho médio de partículas, índice de polidispersibilidade e potencial zeta no final da polimerização de MMA:BA a pH 5,5.

Polimerização a pH 7	
<b>DP (nm)</b>	937
<b>PDI</b>	0,76
<b>Potencial zeta (mV)</b>	-48,00

## Anexo H – Cálculo da conversão de monómero na polimerização.

O esquema do cálculo da conversão de monómero na polimerização é apresentado neste anexo. Neste esquema encontram-se as equações necessárias ao cálculo da conversão global. Cada parâmetro encontra-se devidamente identificado.

<p><b>Balanço de massa</b></p> $mt_n = mt_{n-1} - m_{sample} + [\dot{m}_i \cdot (t_n - t_{n-1})]$ $ms_n = ms_{n-1} - (m_{sample} \cdot SCt_{n-1}) + [\dot{m}_i \cdot (t_n - t_{n-1})]$ $mp_n = mp_{n-1} - (m_{sample} \cdot PCt_{n-1}) + [\dot{m}_i \cdot (t_n - t_{n-1})]$	<p> <math>mt_n</math> – massa global no instante n (g)  <math>\dot{m}_i</math> – Caudal de monómero (g/min)  <math>t_n</math> – tempo (min)  <math>PCt_n</math> – teor de polímero teórico no instante n  <math>SCt_n</math> – teor de sólidos teórico no instante n  <math>m_{sample}</math> – massa retirada em cada amostra (g)  <math>ms_n</math> – massa de sólido no instante n, considerando 100% de conversão de monómero (g)  <math>mp_n</math> – massa de polímero no instante n, considerando 100% de conversão de monómero (g).         </p>
<p><b>Teores</b></p> $SCt_n = \frac{ms_n}{mt_n} \quad PCt_n = \frac{mp_n}{mt_n}$ $SCe_n = \frac{ms_{exp}}{m_{latex}}$	<p> <math>SCe_n</math> – teor de sólidos experimental  <math>ms_{exp}</math> – massa de sólidos experimental (g)  <math>m_{latex}</math> – massa de látex (g)         </p>
<p><b>Conversão</b></p> $X_{acc} = \frac{SCe_n - (SCt_n - PCt_n)}{PCt_{final}}$	<p> <math>X_{acc}</math> – Conversão global  <math>PCt_{final}</math> – Teor de polímero no final da reacção         </p>

Tabela A. 22: Esquema do cálculo da conversão global do monómero.